## COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

### DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55.

## **COMPTES RENDUS**

. HEBDOMADAIRES

#### DES SÉANCES

# DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS.

TOME CENT-CINQUANTE-HUITIÈME.

JANVIER - JUIN 1914.

#### PARIS,

GAUTHIER-VILLARS et Cie, IMPRIMEURS-LIBRAIRES,
DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Quai des Grands-Augustins, 55.

1914

• •

## ÉTAT DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

AU 1er JANVIER 1914.

#### SCIENCES MATHÉMATIQUES.

Section Ire. - Géométrie.

#### Messieurs:

JORDAN (Marie-Ennemond-Camille) (O. \*).

PICARD (Charles-Émile) (O. \*).

APPELL (Paul-Émile) (C. \*).

Painlevé (Paul) \*.

HUMBERT (Marie-Georges) \*.

HADAMARD (Jacques-Salomon) \*.

#### Section II. — Mécanique.

Boussinesq (Valentin-Joseph) (o. \*).

DEPREZ (Marcel) (O. \*).

LÉAUTÉ (Henry) (O. \*).

SEBERT (Hippolyte) (C. \*).

VIEILLE (Paul-Marie-Eugène) (o. \*).

LECORNU (Léon-François-Alfred) (O. \*).

#### Section III. - Astronomie.

Wolf (Charles-Joseph-Étienne) (O.\*).

DESLANDRES (Henri-Alexandre) \*.

BIGOURDAN (Guillaume) \*.

BAILLAUD (Édouard-Benjamin) (C. \*).

HAMY (Maurice-Théodore-Adolphe) \*.

Puiseux (Pierre-Henri) \*.

#### Section IV. - Géographie et Navigation.

GRANDIDIER (Alfred) (O. \*).

Bassot (Jean-Léon-Antoine) (c. \*).

Guyou (Émile) (c. \*).

HATT (Philippe-Eugène) (O. \*).

BERTIN (Louis-Émile) (C. \*).

LALLEMAND (Jean-Pierre, dit Charles) (O. \*).

#### Section V. - Physique générale.

#### Messieurs:

LIPPMANN (Gabriel) (C. \*).

VIOLLE (Louis-Jules-Gabriel) (O. \*).

AMAGAT (Émile-Hilaire) (O. \*).

BOUTY (Edmond-Marie-Léopold) (O. \*).

VILLARD (Paul) \*.

BRANLY (Édouard-Eugène-Désiré) \*.

#### SCIENCES PHYSIQUES.

#### SECTION VI. — Chimie.

GAUTIER (Émile-Justin-Armand) (C. \*).
LEMOINE (Georges) (O. \*).
HALLER (Albin) (O. \*).
LE CHATELIER (Henry-Louis) (O. \*).
JUNGFLEISCH (Émile-Clément) (O. \*).
MOUREU (Charles-Léon-François) \*.

#### Section VII. — Minéralogie.

• Lacroix (François-Antoine-Alfred) \*.

Barrois (Charles-Eugène) (0. \*).

Douvillé (Joseph-Henri-Ferdinand) (0. \*).

Wallerant (Frédéric) \*.

Termier (Pierre-Marie) (0. \*).

Launay (Louis-Alphonse-Auguste de) \*.

#### Section VIII. - Botanique.

GUIGNARD (Jean-Louis-Léon) (O. \*).
BONNIER (Gaston-Eugène-Marie) \*.
PRILLIEUX (Édouard-Ernest) (O. \*).
ZEILLER (Charles-René) (O. \*).
MANGIN (Louis-Alexandre) (C. \*).
COSTANTIN (Julien-Noël) \*.

#### Section IX. - Économie rurale.

#### Messieurs:

SCHLŒSING (Jean-Jacques-Théophile) (C. \*).
CHAUVEAU (Jean-Baptiste-Auguste) (G. O. \*).
MÜNTZ (Charles-Achille) (O. \*).
ROUX (Pierre-Paul-Émile) (G. O. \*).
SCHLŒSING (Alphonse-Théophile) \*.
MAQUENNE (Léon-Gervais-Marie) \*.

#### Section X. - Anatomie et Zoologie.

RANVIER (Louis-Antoine) (O. \*).

PERRIER (Jean-Octave-Edmond) (C. \*).

DELAGE (Marie-Yves) (O. \*).

BOUVIER (Louis-Eugène) \*.

HENNEGUY (Louis-Félix) (O. \*).

MARCHAL (Paul-Alfred) \*.

#### Secrion XI. — Médecine et Chirurgie.

#### SECRÉTAIRES PERPÉTUELS.

Darboux (Jean-Gaston) (G. O. \*), pour les Sciences mathématiques.

VAN TIEGHEM (Philippe-Édouard-Léon) (C. \*), pour les Sciences physiques.

#### ACADÉMICIENS LIBRES.

Messieurs:

FREYCINET (Charles-Louis DE SAULSES DE) (O. \*).

HATON DE LA GOUPILLIÈRE (Julien-Napoléon) (G. O. \*).

CARNOT (Marie-Adolphe) (C. \*).

Labbé (Léon) (c. \*).

BONAPARTE (Le prince Roland).

CARPENTIER (Jules-Adrien) (c. \*).

TISSERAND (Louis-Eugène) (G.O. \*).

LANDOUZY (Louis) (C. \*).

BLONDEL (Eugène-André) \*.

GRAMONT (Le comte Antoine-Alfred-Arnaud'Xavier-Louis DE) \*.

#### MEMBRES NON RÉSIDENTS (1).

SABATIER (Paul) (O. \*), à Toulouse.

Gouy (Georges-Louis) \*, à Lyon.

BAZIN (Henry-Émile) (O. \*), à Chenôve (Côte-d'Or).

DEPÉRET (Charles-Jean-Julien) \*, à Lyon.

Gosselet (Jules-Auguste-Alexandre) (o. \*), à Lille.

Duhem (Pierre-Maurice-Marie), à Bordeaux.

#### ASSOCIÉS ÉTRANGERS.

Suess (Édouard), à Vienne.

MONACO (S. A. S. Albert Ier, Prince souverain DE) (G. C. \*).

RAYLEIGH (Lord), à Witham (Angleterre) (O. \*).

BAEYER (Adolf VON), à Munich.

VAN DER WAALS (Joannes-Diderik), à Amsterdam.

DEDEKIND (Julius-Wilhelm-Richard), à Brunswick.

HITTORF (Wilhelm), à Munster.

RAMSAY (Sir William) (o. \*), à Londres.

LANKESTER (Edwin-Ray), à Londres.

LORENTZ (Hendrik-Antoon), à Leyde.

METCHNIKOFF (Élie) (c.\*), de Kharkoff (Russie), en résidence à Paris.

SCHWENDENER (Simon), à Berlin.

<sup>(1)</sup> Un décret, en date du 17 mars 1913, a créé six places de Membres non résidents, réservées à des savants français qui résident hors des départements de la Seine et de Seine-et-Oise.

#### CORRESPONDANTS.

#### SCIENCES MATHÉMATIQUES.

Section Ire. – Géométrie (10).

Мe	ssieurs:
	Schwarz (Hermann-Amandus), à Grünewald, près Berlin.
	KLEIN (Félix), à Gœttingue.
	ZEUTHEN (Hieronymus-Georg), à Copenhague.
	MITTAG-LEFFLER (Magnus-Gustaf) (O. *), à Stockholm.
	NŒTHER (Max), à Erlangen.
	VOLTERRA (Vito), à Rome.
	GUICHARD (Claude), à Paris.
	HILBERT (David), à Gœttingue.
	Cosserat (Eugène-Maurice-Pierre), à Toulouse.
	N
	•

#### Section II. — Mécanique (10).

#### Section III. — Astronomie (16).

LOCKYER (Sir Joseph-Norman), à Londres.
STEPHAN (Jean-Marie-Édouard) (O. \*), à Marseille.
AUWERS (Arthur), à Berlin.
BACKLUND (Oskar), à Poulkova.
GILL (Sir David) (O. \*), à Londres.
C. R., 1914, 2° Semestre. (T. 158, N° 1.)

#### Messieurs:

BAKHUYZEN (VAN DE SANDE) (C. \*), à Leyde.

CHRISTIE (William-Henry), à Greenwich (Angleterre).

HILL (George-William), à West-Nyack (États-Unis).

Weiss (Edmund) (o. \*), à l'Observatoire de Vienne.

Pickering (Edward-Charles), à Cambridge (Massachusetts).

GAILLOT (J.-B.-Aimable) (O. \*), à La Varenne-Saint-Hilaire (Seine).

TURNER (Herbert-Hall), à Oxford.

HALE (George-Ellery), à Mount Wilson (Californie).

KAPTEYN (Jacobus-Cornelius) (O. \*), à Groningue.

VERSCHAFFEL (Aloys), à Abbadia (Basses-Pyrénées).

LEBEUF (Auguste-Victor) \*, à l'Observatoire de Besançon.

#### Section IV. — Géographie et Navigation (10).

Teffé (le baron de), à Rio-de-Janeiro.

Nansen (Fridtjof) (c. \*), à Bergen (Norvège).

HELMERT (Frédéric-Robert) (c. \*), à Potsdam.

COLIN (le R. P. Édouard-Élie), à Tananarive.

Gallieni (Joseph-Simon) (G. O. \*), à Saint-Raphaël (Var).

Brassey (Thomas, Lord) (c. \*), à Londres.

ALBRECHT (Carl-Theodor), à Potsdam.

HEDIN (Sven-Anders) (C. \*), à Stockholm.

HILDEBRANDSSON (Hugo-Hildebrand)(O. \*), à Upsal.

Davis (William-Morris), à Cambridge (Massachusetts).

#### Section V. – Physique générale (10).

BLONDLOT (René-Prosper) \*, à Nancy.

MICHELSON (Albert-A.), à Chicago.

Gouy (Georges-Louis) (o. \*), à Lyon.

Benoît (Justin-Miranda-René) (O. \*), à Sèvres.

CROOKES (Sir William), à Londres.

BLASERNA (Pietro), à Rome.

Guillaume (Charles-Édouard), à Sèvres.

Arrhenius (Svante-August), à Stockholm.

THOMSON (Joseph-John), à Cambridge.

RIGHI (Auguste), à Bologne.

#### SCIENCES PHYSIQUES.

#### SECTION VI. - Chimie (10).

#### Messieurs:

Roscoë (Sir Henry-Enfield) (o. \*), à Londres.

FISCHER (Emil), à Berlin.

FORCRAND DE COISELET (Hippolyte-Robert DE) (O. \*), à Montpellier.

GUYE (Philippe-Auguste), à Genève.

Guntz (Antoine-Nicolas) \*, à Nancy.

GRAEBE (Carl) (O. \*), à Francfort-sur-le-Mein.

BARBIER (Philippe-Antoine-François) (O. \*), à Lyon.

CIAMICIAN (Giacomo), à Bologne.

CHARPY (Auguste-Georges-Albert), à Montluçon.

GRIGNARD (François-Auguste-Victor) \*, à Nancy.

#### Section VII. — Mineralogie (10).

Geikie (Sir Archibald), à Londres.

TSCHERMAK (Gustav), à Vienne.

Rosenbusch (Harry), à Heidelberg.

OEHLERT (Daniel) \*, à Laval.

BRÖGGER (Waldemar-Christofer), à Christiania.

HEIM (Albert), à Zurich.

KILIAN (Charles-Constant-Wilfrid) (o. \*), à Grenoble.

LEHMANN (Otto), à Carlsruhe.

GROSSOUVRE (Félix-Albert Durand de) (O. \*), à Bourges.

#### Section VIII. - Botanique (10).

GRAND'EURY (François-Cyrille) \*, à Saint-Étienne.

PFEFFER (Wilhelm-Friedrich-Philipp), à Leipzig.

WARMING (Johannes-Eugenius-Beilow), à Copenhague.

FLAHAULT (Charles-Henri-Marie) (O. \*), à Montpellier.

BERTRAND (Charles-Eugène) \*, à Lille.

BOUDIER (Jean-Louis-Émile) \*, à Montmorency.

Wiesner (Julius), à Vienne.

ENGLER (Heinrich-Gustav-Adolf), à Dahlem, près Berlin.

VRIES (Hugo DE), à Amsterdam.

Vuillemin (Jean-Paul), à Mazéville, près Nancy.

# Section IX. — Économie rurale (10). Messieurs: GAYON (Léonard-Ulysse) (0. \*), à Bordeaux. WINOGRADSKI (Serge), à Saint-Pétersbourg. YERMOLOFF (Alexis) (C. \*), à Saint-Pétersbourg. HECKEL (Édouard-Marie) (C. \*), à Marseille. GODLEWSKI (Emil), à Cracovie. PERRONCITO (Edouardo), à Turin. WAGNER (Paul), à Darmstadt. LECLAINCHE (Emmanuel-Louis-Auguste) \*, à Toulouse. IMBEAUX (Charles-Édouard-Augustin) \*, à Nancy. BALLAND (Joseph-Antoine-Félix) (0. \*), à Saint-Julien (Ain).

#### Section X. - Anatomie et Zoologie (10).

FABRE (Jean-Henri) (o. *), à Sérignan (Vaucluse).
RETZIUS (Gustave) (c. *), à Stockholm.
MAUPAS (Émile-François), à Alger.
WALDEYER (Henri-Guillaume-Godefroi), à Berlin.
Simon (Eugène-Louis), à Lyons-la-Forêt (Eure).
PÉREZ (Jean) *, à Bordeaux.
FRANCOTTE (Charles-Joseph-Polydore), à Bruxelles.
RENAUT (Joseph-Louis) *, à Lyon.
N
N

#### Section XI. – Médecine et Chirurgie (10).

# **COMPTES RENDUS**

#### DES SÉANCES

#### DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

#### SÉANCE DU LUNDI 5 JANVIER 1914.

PRÉSIDENCE DE M. P. APPELL.

M. P. APPELL, Vice-Président, fait connaître à l'Académie l'état où se trouve l'impression des Recueils qu'elle publie et les changements survenus parmi les Membres et les Correspondants pendant le cours de l'année 1913.

État de l'impression des Recueils de l'Académie au 1er janvier 1914.

#### Volumes publiés.

Comptes rendus des séances de l'Académie. — Le Tome CLIV (1er semestre de l'année 1912) est paru avec ses Tables.

Les numéros du 2<sup>e</sup> semestre de l'année 1912, et des 1<sup>er</sup> et 2<sup>e</sup> semestres de l'année 1913 ont été mis en distribution, chaque semaine, avec la régularité habituelle.

Procès-Verbaux des séances de l'Académie des Sciences, tenues depuis la fondation de l'Institut jusqu'au mois d'août 1835. — Le Tome III (années 1804-1807) et le Tome IV (années 1808-1811) ont paru avec leurs Tables.

#### Volumes en cours de publication.

Procès-Verbaux. - Les 32 premières feuilles du Tome V sont imprimées.

MÉMOIRES DE L'ACADÉMIE. — Tome LII. Mémoire nº 1. Lepidostrobus Brownii (Unger) Schimper, par M. R. Zeiller. L'impression de ce Mémoire, qui comprend 9 feuilles et 1/4 planches hors texte, est entièrement terminée.

Mémoires des Savants étrangers. — Tome XXXV. Le Mémoire nº 1, dont l'auteur est M. Gabriel Kœnigs, est intitulé: Mémoire sur les courbes conjuguées dans le mouvement relatif le plus général de deux corps solides; l'impression de ce Mémoire, comprenant 27 feuilles, est entièrement terminée.

# Changements survenus parmi les Membres depuis le 1<sup>er</sup> janvier 1913.

#### Membres décédés.

Section de Médecine et Chirurgie. — M. Lucas-Championnière, décédé subitement à l'Institut le 22 octobre.

Académiciens libres. — M. Teisserenc de Bort, le 2 janvier, à Cannes; M. Cailletet, le 2 janvier; M. Alfred Picard, le 8 mars.

#### Membres élus.

Académiciens libres. — M. LANDOUZY, le 14 avril, en remplacement de M. Teisserenc de Bort, décédé; M. André Blondel, le 19 mai, en remplacement de M. Cailletet, décédé; M. Arnaud de Gramont, le 9 juin, en remplacement de M. Alfred Picard, décédé.

Membres non résidents (1). — Ont été élus pour occuper les six places nouvellement crées: M. Paul Sabatier, à Toulouse, le 22 avril; M. Gouy, à Lyon, le 22 avril; M. Henry Bazin, à Chenôve (Côte-d'Or), le 5 mai; M. Deperet, à Lyon, le 27 octobre; M. Gosselet, à Lille, le 17 novembre; M. Pierre Duhem, à Bordeaux, le 8 décembre.

<sup>(1)</sup> Un décret, en date du 17 mars 1913, a créé six places de Membres non résidents.

#### Membre à remplacer.

Section de Médecine et Chirurgie. — M. Lucas-Championnière, décédé le 22 octobre.

# Changements survenus parmi les Correspondants depuis le 1 er janvier 1913.

#### Correspondants décédés.

Section de Mécanique. — M. Dwelshauvers-Dery, à Liége, le 15 mars.

Section de Chimie. — M. Louis Henry, à Louvain, le 9 mars.

Section d'Anatomie et Zoologie. — Lord AVEBURY (Sir John Lubbock), à Londres, en mai.

Section de Médecine et Chirurgie. — M. Zambaco, à Constantinople, récemment décèdé au Caire.

Correspondants élus Membres non résidents

Pour occuper les six places créées par le décret du 17 mars 1913.

Section de Mécanique. — M. BAZIN, à Chenôve, le 3 mai; M. PIERRE DUHEM, à Bordeaux, le 8 décembre.

Section de Physique générale. — M. Gour, à Lyon, le 8 avril.

Section de Chimie. — M. PAUL SABATIER, à Toulouse, le 21 avril.

Section de Minéralogie. — M. Depéret, à Lyon, le 27 octobre; M. Gosselet, à Lille, le 17 novembre.

#### Correspondants élus.

Section de Mécanique. — M. Boulvin, à Gand, le 21 avril, en remplacement de M. Amsler, décédé; M. Schwoerer, à Colmar, le 28 avril, en remplacement de M. Henry Bazin, élu Membre non résident; M. De Sparre, à Lyon, le 21 juillet, en remplacement de M. Dwelshauvers-Dery, décédé.

Section d'Astronomie. — M. Lebeur, à Besançon, le 25 mars, en remplacement de M. Charles André, décédé.

Section de Géographie et Navigation. — M. WILLIAM-MORRIS DAVIS, à Cambridge (Massachusetts), le 28 avril, en remplacement de Sir George Darwin, décédé.

Section de Physique générale. — M. Auguste Right, à Bologne, le 1<sup>er</sup> décembre, en remplacement de M. Bosscha, décédé.

Section de Chimie. — M. Carl Graebe, à Francfort-sur-le-Mein, le 27 février, en remplacement de Sir William Ramsay, élu Associé étranger; M. Barbier, à Lyon, le 3 mars, en remplacement de M. Ladenburg, décédé; M. Ciamician, à Bologne, le 2 juin, en remplacement de M. Lecoq de Boisbaudran, décédé; M. Charpy, à Montluçon, le 7 juillet, en remplacement de M. Louis Henry, décédé; M. Grignard, à Nancy, le 1<sup>er</sup> décembre, en remplacement de M. Paul Sabatier, élu Membre non résident.

Section de Minéralogie. — M. DE GROSSOUVRE, à Bourges, le 29 décembre, en remplacement de M. Depéret, élu Membre non résident.

Section de Botanique. — M. Hugo de Vries, à Amsterdam, le 10 juin, en remplacement de M. Schwendener, élu Associé étranger; M. Vuillemin, à Mazéville, près Nancy, le 17 février, en remplacement de M. Strasburger, décédé.

#### Correspondants à remplacer.

Section de Géométrie. — M. Paul Gordan, à Erlangen, décédé le 21 décembre 1912.

Section de Mécanique. — M. PIERRE DUHEM, à Bordeaux, élu Membre non résident, le 8 décembre 1913.

Section de Physique générale. — M. Gour, à Lyon, élu Membre non résident, le 28 avril 1913.

Section de Minéralogie. — M. Gosselet, à Nancy, élu Membre non résident, le 17 novembre 1913.

Section d'Anatomie et Zoologie. — M. METCHNIKOFF, à Kharkof (Russie), en résidence à Paris, élu Associé étranger, le 25 mars 1912; Lord AVEBURY (Sir John Lubbock), décédé en mai 1913.

Section de Médecine et Chirurgie. — M. Ernst von Levden, à Berlin, décédé le 5 octobre 1910; M. Mosso, à Turin, décédé le 24 octobre 1910; M. Zambaco, à Constantinople, récemment décédé au Caire.

#### MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

En prenant possession du fauteuil de la Présidence, M. PAUL APPELL s'exprime en ces termes :

#### MES CHERS CONFRÈRES,

L'honneur de vous présider est le plus grand que puisse désirer un savant, a dit très justement notre confrère M. Lippmann; je vous suis profondément reconnaissant de m'y avoir appelé. Je m'efforcerai de répondre à votre confiance: ma tâche me sera rendue facile par les traditions de courtoisie et de bonne volonté qui règnent parmi nous, par la science et par le dévouement de nos deux éminents Secrétaires perpétuels.

L'importance du rôle de notre Académie croît d'année en année : presque tout le développement de la civilisation moderne prend ses racines dans les recherches scientifiques. Si l'évolution des idées philosophiques a, de tout temps, suivi la Science, jamais les conditions matérielles de la vie humaine n'ont changé aussi vite qu'aujourd'hui, sous l'influence des découvertes scientifiques les plus élevées. Qu'il s'agisse de la médecine ou de la chirurgie, des communications ou des transports, de l'industrie ou de l'agriculture, les progrès se succèdent rapides et profonds; l'organisation de la défense nationale elle-même repose essentiellement sur l'emploi des méthodes scientifiques, pour la préparation, l'outillage et l'exécution.

C'est à notre séance hebdomadaire qu'aboutissent tous les efforts; c'est d'elle que partent toutes les impulsions utiles, sous forme de Communications publiques, de Notes et de Rapports, et aussi, il faut bien le reconnaître, sous forme de conversations particulières, qui amènent un échange continuel d'idées, soit entre des savants de spécialités différentes, soit entre les travailleurs d'une même discipline.

Malheureusement, ces deux formes également importantes de notre activité sont trop souvent en conflit. Quand les conversations s'élèvent, l'orateur qui présente une Note ou un Rapport se fatigue, les journalistes tendent l'oreille avec désespoir, les Secrétaires perpétuels gémissent, le

Président grogne ou se résigne. Encore, s'il n'y avait à causer que nos confrères! on pourrait penser, qu'étant chez eux, ils tiennent leur salon comme ils l'entendent. Mais que dire quand des personnes admises dans la salle causent entre elles, viennent causer avec les membres de l'Académie, ou même, comme je l'ai vu une fois, horresco referens, s'assoient commodément dans un fauteuil académique?

S'il est vrai que l'essentiel de nos séances se trouve dans les comptes rendus, nous devons cependant faire le silence, par égard pour les orateurs, par déférence envers les savants étrangers que nous recevons si fréquemment et, aussi, pour faciliter la tâche de la presse scientifique qui représente un grand public de plus en plus désireux d'être informé de nos travaux, autant qu'il peut l'être.

Cette nécessité de concilier les deux formes essentielles de notre action a, depuis quelques années, préoccupé tous nos Présidents; MM. Cornu, Émile Picard, Armand Gautier ont indiqué l'exemple d'Académies étrangères qui possèdent, à côté de la salle des séances, une salle de réunion confortable, garnie de journaux et de revues scientifiques, où peuvent s'échanger les conversations. Cette solution est parfaite; elle devra être imposée au moment de la reconstruction de nos services. Nous pouvons dès maintenant la réaliser d'une façon provisoire, puisque nous disposons de la charmante petite salle de l'Académie française. Pourquoi nos confrères ne prendraient-ils pas l'excellente habitude d'y emmener leurs interlocuteurs? Après quelques efforts, la tradition serait définitivement établie.

Voilà, mes chers Confrères, des conseils que vous avez déjà entendus: auront-ils de l'effet en s'ajoutant aux précédents? Si je n'avais une lueur d'espoir, je ne les aurais pas donnés.

Laissez-moi, pour terminer, remercier en votre nom M. le Président sortant Guyon, de la bonne grâce, aimable et fine, avec laquelle il nous a présidés, et rappeler une parole d'Antoine d'Abbadie, qu'on devrait graver en lettres d'or sur les murs: Écoutez-vous les uns les autres.

ASTRONOMIE. — Sur un projet de « Monument de l'heure ».

Note de M. L. Leconnu.

La loi du 9 mars 1911, mise en application le surlendemain, a modifié l'heure légale française pour la mettre en harmonie avec le système de 24 fuseaux horaires adopté par toutes les nations civilisées. Depuis le 11 mars 1911, le voyageur qui quitte la France a simplement à avancer ou retarder sa montre d'une heure chaque fois qu'il passe d'un fuseau au fuseau voisin.

Mais il ne suffisait pas de s'entendre sur la manière de compter le temps; il fallait encore assurer la concordance journalière des observatoires astronomiques faite en France et à l'étranger. Par un éclatant hommage rendu à la Science française, la Conférence internationale tenue à Paris en octobre 1913 a décidé que notre pays, déjà dépositaire des étalons du Système métrique, sera chargé de contrôler l'heure et de la transmettre au monde entier, au moyen du poste de télégraphie sans fil installé à la Tour Eiffel.

L'heure nouvelle est, aux termes de la loi, l'heure de Paris retardée de 9 minutes 21 secondes. Le méridien de Greenwich, qui se trouve ainsi substitué à celui de la capitale, aborde nos côtes en un point situé sur le territoire de l'élégante station balnéaire de Villers-sur-Mer (Calvados). La position de ce point a été déterminée avec soin par le Service géographique de l'Armée. Par une coïncidence curieuse, il se trouve assez voisin du port de Dives où s'embarqua Guillaume, en 1066, partant pour la conquête de l'Angleterre; en sorte que le lien géographique de Villers et de Greenwich symbolise le lien historique de la Normandie avec la Grande-Bretagne. On peut ajouter que le 11 mars 1911 est la date du centenaire du grand astronome normand Le Verrier et qu'un autre astronome, non moins illustre, Laplace, est né en 1749, à Beaumont-en-Auge, non loin de Villers.

Pour toutes ces raisons, un « Monument de l'heure » élevé au bord de la mer, à l'endroit précis dont il s'agit, présenterait un incontestable intérêt. Un sculpteur bien connu, M. Leduc, a conçu dans ce but un groupe ingénieux dont le modèle a été fort remarqué au Salon de 1913 : Phébus, debout sur un char tiré par des coursiers fougueux, dresse en passant sa lance pour signaler le méridien choisi par les humains; au même instant, le coq gaulois, fièrement campé sur le globe terrestre, bat des ailes et claironne midi. L'œuvre pourrait être complétée par les médaillons de deux membres de l'Académie des Sciences : Laplace et Le Verrier.

On s'occupe actuellement de réunir les fonds nécessaires; le Conseil général du Calvados et la commune de Villers-sur-Mer ont déjà souscrit des sommes importantes.

CHIMIE MINÉRALE. — Sur le sulfate ferreux et ses hydrates. Note (') de M. R. de Forgrand.

On a décrit sept hydrates différents du sulfate ferreux, à 1, 2, 3, 4, 5, 6, et 7 H<sup>2</sup>O. Dans la présente Note je m'occuperai de l'heptahydrate, du tétrahydrate, du monohydrate et du sel anhydre.

I. Heptahydrate. — Le vitriol vert ordinaire, connu depuis des siècles, se présente toujours sous forme de cristaux humides, retenant une certaine quantité d'eaux mères, même lorsque la surface de ces cristaux paraît sèche, et il est rare qu'il ne soit pas un peu peroxydé.

On peut cependant le purifier en le pulvérisant et comprimant ensuite la poudre humide obtenue d'abord entre des feuilles de papier poreux. En répétant plusieurs fois cette double opération, on arrive à isoler une poussière très fine qui ne tache plus le papier, n'adhère plus au verre, ne contient aucune trace de sel ferrique, et dont l'analyse conduit exactement à la formule SO<sup>4</sup> Fe + 7 H<sup>2</sup>O.

Ce composé ainsi purifié est absolument inaltérable à l'air, à la température de 15° et dans les conditions hygrométriques ordinaires. Il ne s'oxyde pas et n'est ni efflorescent, ni déliquescent (2).

Si donc les cristaux ordinaires du vitriol vert du commerce sont oxydés et oxydables, c'est à l'eau mère qu'ils retiennent qu'ils doivent cette propriété.

En vue de comparaisons ultérieures, j'ai repris la détermination de la chaleur de dissolution de l'heptahydrate pur, et j'ai obtenu — 4<sup>Cal</sup>, 323, à + 13°, 5 (³). Thomson avait donné — 4<sup>Cal</sup>, 515, à + 17°, 9, ce qui fait une différence de o<sup>Cal</sup>, 192 pour 4°, 4, soit o<sup>Cal</sup>, 044 pour 1°.

II. Tétrahydrate. — Si l'heptahydrate ne perd pas d'eau lorsqu'on l'expose à l'air libre à + 15°, il n'en résulte pas que sa tension d'efflorescence est nulle, mais seulement qu'elle est inférieure à celle de la vapeur d'eau dans l'air atmosphérique.

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 29 décembre 1913.

<sup>(2)</sup> Ce sel pulvérisé pur peut être employé pour le titrage des liqueurs de permanganate. Il suffit de le conserver dans des flacons ordinaires bouchés. 08,4978 correspondent à 05,1 de fer.

<sup>(3)</sup> En opérant avec de l'eau bouillie saturée d'azote, comme dans toutes les expériences qui suivent.

On sait depuis longtemps que, sous cloche sulfurique, à la température et à la pression ordinaires, ce sel s'effleurit.

En partant d'un sel pur en poudre très fine, j'ai obtenu ainsi, en 3 jours, à +15°, le tétrahydrate, qui d'ailleurs a été préparé par d'autres méthodes par plusieurs auteurs (') et dont l'existence n'est pas contestée.

Sa chaleur de dissolution à  $+13^{\circ}$ , 5 est de  $+1^{\circ}$ , 599.

III. Monohydrate. — On peut l'obtenir par déshydratation des précédents à 100°, ou bien par l'action de l'acide sulfurique sur les dissolutions de sulfate ferreux, dans des conditions qui ont été précisées récemment par M. Florentin (²) qui a donné une méthode très rapide et très sûre de préparation de ce composé. C'est ce dernier procédé que j'ai employé.

Le monohydrate n'est ni oxydable, ni efflorescent, ni déliquescent à l'air libre à froid, mais en celà il ne diffère pas des hydrates précédents.

Sa chaleur de dissolution, à  $+13^{\circ},5$ , est de  $+7^{\circ}$  cal, 538.

IV. Sulfate ferreux anhydre. — La préparation de ce sel est beaucoup plus difficile, et je crois qu'on ne l'a jamais obtenu à l'état de pureté.

Le monohydrate ne commence, en effet, à se déshydrater que vers 180° dans un courant d'hydrogène sec, et l'élimination de l'eau est extrêmement lente. Pour arriver à une déshydratation complète dans un espace de temps convenable (en fait 20 heures pour 4<sup>g</sup> à 5<sup>g</sup> de substance), j'ai dû maintenir la température à 250°.

Mais déjà, à cette température élevée, le sel s'altère suivant la réaction que donnent dans ces conditions beaucoup d'hydrates salins très stables (chlorures de lithium ou de magnésium, azotates de cuivre ou d'uranyle, etc.), et l'on obtient inévitablement un peu de sel basique. En fait, l'analyse du produit anhydre que j'ai préparé a donné SO'Fe +  $\frac{1}{16}$ FeO.

La présence de cette petite quantité d'oxyde libre (1,5 pour 100 de l'oxyde total) n'a d'autre inconvénient que de fournir une dissolution un peu trouble. J'ai dû employer, au calorimètre, une eau légèrement acide pour dissoudre l'oxyde libre et tenir compte de cet excès d'acide.

J'ai obtenu ainsi, toutes corrections faites, à +13°,5, le nombre +14<sup>cal</sup>,901 pour la dissolution de SO<sup>4</sup>Fe pur.

V. Comparaisons. - Les nombres précédents fournissent, par différence

<sup>(1)</sup> Voir notamment Marignac, Ann. des Mines, 5° série, t. IX, 1856, p. 11.

<sup>(2)</sup> Bull. Soc. chim., t. XIII, 1913, p. 362.

de deux en deux, les résultats qui suivent :

D'après ma relation générale  $\frac{Q}{T} = 29.73$  pour l'eau, la température d'ébullition du monohydrate serait de 300° C., celle du tétrahydrate de 118°, 5, celle de l'heptahydrate de 118°, 3.

On s'explique ainsi pourquoi l'hydrate à 1H<sup>2</sup>O ne commence à s'effleurir que vers 200°, même dans un courant d'hydrogène sec; ce qui le distingue des deux autres (et de tous ceux qui peuvent exister entre le tétra et l'heptahydrate), c'est sa très grande stabilité, laquelle peut être mesurée en comparant les nombres: 5,933 et 0,550 ou 0,544, le premier étant onze fois plus grand que les autres.

Mais, en dehors de cette remarque, le Tableau précédent conduit à un résultat inattendu, c'est l'identité des deux séries de nombres (tels que 0,550 et 0,544) qui correspondent au passage du monohydrate au tétrahydrate et au passage de celui-ci au vitriol vert.

On admet en général que, lorsqu'on obtient une suite de combinaisons successives telles que:

Sel 
$$+ n$$
 H<sup>2</sup>O  $\rightarrow$  Sel  $+ (n + 1)$  H<sup>2</sup>O  $\rightarrow$  Sel  $+ (n + 2)$  H<sup>2</sup>O, etc.,
(A) (B) (C)

le passage de A à B dégage toujours plus de chaleur que de B à C.

En réalité, on doit dire seulement que de B à C le dégagement de chaleur n'est jamais plus grand que de A à B (¹); mais il peut être égal ou du moins si voisin que nous ne pouvons répondre de la différence.

Si j'insiste sur ce fait, c'est qu'on est souvent porté à considérer comme un mélange un des termes d'une série du genre de la précédente lorsque sa chaleur de dissolution est la moyenne de celle de ses deux voisins. Ici on devrait alors conclure que le tétrahydrate est un mélange et raisonner de

<sup>(1)</sup> Malgré certains résultats de Thomsen, sur lesquels je reviendrai.

même pour tous les hydrates intermédiaires tels que ceux à 2, 3, 5, 6 H<sup>2</sup>O qui ont été décrits. Plusieurs cependant, sinon tous, existent très certainement, car ils ont été caractérisés par d'autres propriétés, la forme cristalline notamment (¹). Ce qu'on peut affirmer seulement c'est que, thermochimiquement, leur existence n'est pas démontrée; mais elle peut l'être par d'autres méthodes.

#### CORRESPONDANCE.

- M. DE GROSSOUVRE, élu Correspondant pour la Section de Minéralogie, adresse des remercîments à l'Académie
- M. Bierry adresse un Rapport relatif à l'emploi qu'il a fait de la subvention qui lui a été accordée sur le Fonds Bonaparte en 1912.
- M. LE PRIEUR adresse des remerciments pour la distinction que l'Académie a accordée à ses travaux.
- MM. BAZY et PAUL RECLUS prient l'Académie de vouloir bien les compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Médecine et Chirurgie, par le décès de M. Lucas-Championnière.
- M. le Secrétaire Perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :
  - 1º Une brochure intitulée : Les prix Nobel en 1912.
- 2º CARL CHRISTENSEN. Index Filicum. Supplementum 1906-1912. (Présenté par le Prince Bonaparte.)
- 3° Les problèmes de la sexualité, par Maurice Caullery. (Présenté par M. E.-L. Bouvier.)

<sup>(1)</sup> Pour les hydrates de sulfate ferreux à 4 et à 5 H2O notamment, la preuve de leur existence résulte des déterminations cristallographiques de Marignac.

ASTRONOMIE. — Observations de la comète f 1913 (Delavan), faites à l'Observatoire de Marseille (chercheur de comètes). Note de M. Coggia, présentée par M. B. Baillaud.

				Nombre	•			-	
Dates.	Temps moyen			de		Log. fact.	$\mathfrak{P}$	Log. fact.	
1913.	de Marseille.	$\Delta R$ .	$\Delta \mathfrak{P}$ .	comp.	A apparente.	parall.	apparente.	parall.	*•
Déc. 22	h m s	m s	<u></u>	r5: 6	$^{\text{h}}_{2.59.}$ $^{\text{m}}_{5,43}$	<b>-</b> -₹ 256	u6 56 50 5	-0.824	r
_		-							
» 23	6.5o. 3	+0.29,90	+1.47,0	12; 0	2.58.24,50	1,550	90.51.50,1	-0,821	2

#### Étoiles de comparaison.

*.	Gr.	R moyenne, 1913,0.	Réduction au jour.	OP moyenne, 1913,0.	Réduction au jour.	Autorités.
1 2	-	2.57.50,86	$+3^{s}, 75$ +3, 74	96°.49′.59″,5	—17, <sup>"</sup> 3 —17,2	685 Wien, Ottakring Id.

GÉOMÉTRIE. — Sur une propriété caractéristique des surfaces à courbure totale négative constante. Note de M. Ch. Platrier, présentée par M. Émile Picard.

Si une surface admet une famille de cercles géodésiques parallèles ayant même rayon géodésique, on sait que sa courbure totale est constante. Je me propose d'établir une propriété caractéristique plus générale des surfaces à courbure totale négative constante, laquelle se rattache à la transformation de Bäcklund comme la propriété rappelée ci-dessus se rattache à la transformation de Bianchi.

1. Soient, sur une surface réglée  $\Sigma$ , une génératrice  $\Gamma$  de paramètre de distribution p, M et M, deux points de cette génératrice situés à des distances d et d, du point central, V et V, les angles des plans tangents à  $\Sigma$  en M et M, avec le plan tangent à cette même surface au point central,

$$tang V = \frac{d}{p}$$
,  $tang V_1 = \frac{d_1}{p}$ .

Posons

$$\overline{w} = \frac{\pi}{2} - \overline{V - V_1}, \quad x = d_1 - d,$$

on en déduira

$$\frac{\mathrm{I}}{x} = \frac{p}{p^2 + d^2} \tan g \, \varpi - \frac{d}{p^2 + d^2}.$$

Or si l'on désigne par  $\rho_s$  et  $\tau_s$  les rayons de courbure géodésique et de torsion géodésique en M de la trajectoire orthogonale des génératrices  $\Gamma$  qui passe en M, on établira sans difficulté que

d'où 
$$\frac{\frac{1}{\rho_g} = \frac{-d}{p^2 + d^2} \quad \text{et} \quad \frac{1}{\tau_g} = \frac{-p}{\rho^2 + d^2},}{\frac{1}{x} = \frac{1}{\rho_g} - \frac{\tan g \varpi}{\tau_g}}.$$

2. Ceci posé, soient, sur une surface S, u = const. et v = const., deux familles de courbes orthogonales telles que les plans osculateurs des courbes v fassent, en tout point M, un angle constant w avec la normale à la surface S et que les courbes u aient, en tout point M, un rayon de courbure géodésique  $\rho_s$  et un rayon de torsion géodésique  $\tau_s$  satisfaisant à la relation

$$\frac{\cos \varpi}{\rho_{\mathcal{E}}} - \frac{\sin \varpi}{\tau_{\mathcal{E}}} = \text{const.}$$

Étudions la congruence des droites tangentes aux courbes v = const. Soient S et S, les surfaces foçales de cette congruence. D'une part, en vertu de l'hypothèse faite sur les courbes v, les plans focaux correspondants font un angle constant w. D'autre part, en vertu de l'hypothèse faite sur les courbes u, les points focaux correspondants M, M, sont à une distance x constante : on s'en rend compte facilement en considérant une surface  $\Sigma$  obtenue en menant par tous les points M d'une courbe particulière u les tangentes aux courbes v et en appliquant la relation (1) au segment de génératrice x = MM, de la surface réglée  $\Sigma$  circonscrite à S et S. Autrement dit, les deux focales S et S, se correspondent dans une transformation de Bäcklund et sont par suite des surfaces à courbure totale constante. D'où la propriété caractéristique que nous avions en vue : S sur une surface S les trajectoires orthogonales d'une famille de courbes, dont le plan osculateur fait en tout point un angle constant w avec la normale, satisfont en tout point à la relation

$$\frac{\cos \overline{\omega}}{\rho_{g}} - \frac{\sin \overline{\omega}}{\tau_{g}} = \frac{1}{a},$$

où a désigne une constante, S est une surface à courbure totale constante  $=\frac{I}{a^2}$ .

C. R., 1914, 1° Semestre. (T. 158, N° 1.)

3. Réciproquement, soient deux surfaces se correspondant dans une transformation de Bäcklund. Soit S l'une d'elles à courbure totale constante  $\frac{-1}{a^2}$ . Considérons les courbes v = const., arêtes de rebroussement sur S des développables de la congruence de droites dont les deux surfaces considérées sont les focales. Il résulte de la formule (1) et des propriétés de la congruence en question que les trajectoires orthogonales u = const. des courbes v = const. satisfont en tout point à la relation (2) où  $\varpi$  est constant.

De là un mode de génération des transformés d'une surface S à courbure totale constante  $-\frac{1}{a^2}$  par transformation de Bäcklund. On tracera sur S une courbe  $u=u_0$  satisfaisant en tout point à la relation (2), où  $\varpi$  est une constante arbitraire, et l'on construira une famille de courbes e= const. dont en tout point le plan osculateur fera un angle  $\varpi$  avec la normale à S et qui couperont  $u=u_0$  orthogonalement. Les tangentes aux courbes e= const. formeront une congruence dont la seconde focale sera la transformée la plus générale de S par transformation de Bäcklund.

De ce mode de génération et des propositions énoncées par M. G. Darboux (Leçons sur la théorie générale des surfaces, t. III, p. 467 et 468), il résulte que, si sur une surface S à courbure totale constante  $-\frac{1}{a^2}$  on sait déterminer toutes les courbes satisfaisant à la relation (2) et toutes celles dont le plan osculateur fait en tout point un angle constant  $\varpi$  avec la normale à S, et cela quel que soit  $\varpi$ , on saura résoudre le même problème sans quadrature nouvelle pour toutes les transformées de S obtenues par transformation de Lie, de Bianchi et de Bäcklund.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur certaines extensions de la formule de Stokes.

Note de M. E. Goursat.

Dans un Mémoire récent Sur les transformations et extensions de la formule de Stokes (Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse, 3e série, t. IV, 1912, p. 365-410), M. Buhl a rattaché à certaines généralisations de la formule de Stokes l'étude d'une classe particulière d'équations aux dérivées partielles de Monge-Ampère. A propos d'un problème sur les transformations de Backlund, j'avais été conduit antérieurement à considérer cette classe d'équations du second ordre dans un Mémoire publié en

1902 dans le même Recueil (2° série, t. IV, p. 299-348). La méthode que j'avais suivie ne diffère que par les notations et l'interprétation de celle de M. Buhl. On obtient les équations dont il s'agit en écrivant que l'expression PdX + QdY, où X, Y, P, Q sont quatre fonctions quelconques de x, y, z, p, q, est une différentielle exacte, ce qui conduit à une relation de la forme

(E) 
$$\Delta = R_{pq}(rt - s^2) + R_{yp}r + Ss + R_{xq}t + R_{xy} = 0$$

 $R_{pq}$ ,  $R_{xq}$ ,  $R_{xq}$ ,  $R_{xy}$ , S étant des fonctions de x, y, z, p, q qui se déduisent facilement de X, Y, P, Q. Inversement, pour qu'une équation de Monge-Ampère puisse être obtenue par cette voie, les coefficients  $R_{pq}$ , ..., S doivent vérifier *cinq* conditions, nécessaires et suffisantes, qu'on trouvera à la page 308 de mon Mémoire. Il suffit de poser dans ces relations:

$$R_{pq} = K$$
,  $R_{yp} = A$ ,  $S = B$ ,  $R_{xq} = C$ ,  $R_{xy} = D$ 

pour retrouver les conditions (J<sub>4</sub>) de M. Buhl (p. 378).

Les autres résultats de M. Buhl pourraient de même se rattacher aisément à la théorie des transformations de Bäcklund.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur quelques problèmes de probabilités géométriques et les hypothèses de discontinuité. Note de M. ÉMILE BOREL, présentée par M. Appell.

1. Soit un segment rectiligne matérialisé AB, de longueur égale à l'unité; on se propose d'étudier les probabilités des diverses répartitions possibles, sur ce segment, d'une masse égale à l'unité. Si x désigne l'abscisse d'un point de AB et y la densité en ce point, on a la condition

$$\int_0^1 y \, dx = 1$$

et un raisonnement classique conduit à admettre, comme valeur du logarithme de la probabilité d'une répartition y, l'expression kB + k', k et k' étant deux constantes, dont la première est négative, et B désignant l'intégrale de Boltzmann

$$(2) B = \int_0^1 y \log y \, dx.$$

La probabilité maximum correspond au minimum de B, qui est zéro et est atteint pour y = 1, c'est-à-dire pour une répartition homogène.

Les valeurs des constantes k et k' dépendent des hypothèses physiques sur la divisibilité de la matière; si l'on impose des limites à cette divisibilité, on obtient des valeurs déterminées pour ces constantes; si la divisibilité est supposée indéfinie, la constante k devient, à la limite, égale à  $-\infty$  et toute répartition autre que la répartition homogène a dès lors une probabilité rigoureusement nulle.

Les conclusions précédentes sont à peine modifiées si, outre la condition (1), on impose à la densité y une autre condition telle, par exemple, que la suivante:

$$\int_0^1 y^2 dx = A,$$

A étant une constante supérieure à l'unité. Parmi les fonctions y qui vérifient les conditions (1) et (3), le minimum de B correspond à celles qui prennent seulement deux valeurs  $y_i$  et  $y_2$ , chacune de ces valeurs étant prise pour des valeurs de x dont la mesure est la moitié de la mesure du segment donné. Parmi les répartitions qui satisfont à ces conditions, celles pour lesquelles les discontinuités sont les plus fréquentes sont, dans leur ensemble, plus probables que les autres, de sorte qu'à la limite, dans l'hypothèse de la divisibilité indéfinie, la répartition la plus probable est la répartition totalement discontinue, et cependant absolument homogène, dans laquelle les deux valeurs  $y_i$  et  $y_2$  sont aussi probables l'une que l'autre dans tout intervalle, si petit qu'il soit. Une telle discontinuité dépasse celle de toutes les fonctions qui peuvent être définies analytiquement (1).

2. Les résultats précédents expliquent la nécessité où se sont trouvés les physiciens, à la suite de M. Planck, d'introduire des hypothèses de discontinuité dans tous les domaines où ils devaient appliquer les méthodes de la théorie des probabilités. Sans de telles hypothèses, la notion même de probabilité maximum devient inutilisable. Mais, d'une part, toutes les difficultés relatives à la théorie des quanta sont loin d'être élucidées et, d'autre part, il est bien dur, comme le faisait observer Poincaré, de renoncer aux équations différentielles, à l'analyse du continu, incomparablement plus maniable que l'analyse du discontinu. Il est donc naturel de

<sup>(1)</sup> Voir H. Lebesgue, Sur les fonctions représentables analytiquement (Journal de M. Jordan, 1905), et Émile Borel, Le calcul des intégrales définies, Chap. III, § II (Journal de M. Jordan, 1912).

chercher à poser sous une autre forme les questions de probabilités dans lesquelles l'introduction de la discontinuité a paru s'imposer.

3. Je me suis demandé si l'on ne pourrait pas, indépendamment de toute interprétation physique, transformer les problèmes de probabilités géométriques analogues à l'exemple précédent, de telle manière que la solution soit continue et présente cependant les caractères essentiels des solutions discontinues. Pour atteindre ce but, il faut évidemment remplacer les hypothèses usuelles de concentration discontinue par des hypothèses de concentration continue. J'ai d'abord cherché à y parvenir en imposant une valeur donnée à des intégrales, analogues aux potentiels, telles que la suivante

$$\int_0^1 \int_0^1 \frac{y y_1 dx dx_1}{\varphi(x - x_1)},$$

dans laquelle la fonction  $\varphi(u)$  s'annule avec u, l'intégrale restant finie (par exemple,  $\sqrt{u}$  dans le cas du segment rectiligne et u pour le problème analogue à 2 ou 3 dimensions). Mais on n'échappe pas ainsi, sans hypothèse supplémentaire, à la discontinuité totale; par suite, il m'a semblé plus simple, et en même temps plus naturel, d'imposer à la fonction  $\gamma$  une seule condition de la forme

$$|y-y_1|<\lambda |x-x_1|.$$

Si l'on suppose la condition (5) vérifiée quels que soient x, x, et les valeurs correspondantes y et y, de la densité,  $\lambda$  étant une constante très grande ('), le problème qui consiste à rendre B minimum, y étant assujetti aux conditions (1) et (3), devient analogue aux problèmes de probabilités discontinues. Il est assez remarquable que ce résultat soit obtenu au moyen de la condition (5) qui est, en somme, une condition de continuité.

PHYSIQUE. — Sur le champ moléculaire et l'action magnétisante de Maurain.

Note de M. Pierre Weiss, présentée par M. J. Violle.

J'ai montré précédemment (2) que le champ moléculaire ne saurait être

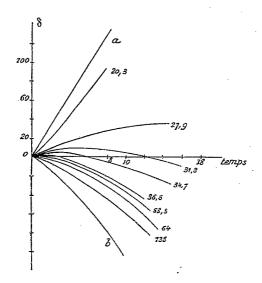
<sup>(1)</sup> Du même ordre de grandeur que le rapport des grandeurs usuelles aux grandeurs moléculaires.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, t. 157, 1913, p. 1405.

un véritable champ magnétique et qu'il provient d'une action entre les molécules décroissant avec la sixième puissance de la distance.

Maurain (¹) a rencontré dans l'étude du fer déposé électrolytiquement dans un champ magnétique des phénomènes nouveaux qu'on est tenté de rapprocher du champ moléculaire. Les premières couches de fer sont moins aimantées que les suivantes. Cellés-ci subissent donc de la part de celles-là une action magnétisante. Cette action peut l'emporter sur celle d'un champ extérieur faible de signe contraire et imposer son signe à l'aimantation des couches ultérieures. Pour observer la variation de cette action avec la distance, Maurain dépose sur la cathode aimantée des épaisseurs connues d'un métal indifférent (or, cuivre, argent), puis, faisant agir un champ inverse de 1,65 gauss, il observe la marche d'un magnétomètre en fonction du temps, donnant l'aimantation des couches nouvelles au fur et à mesure de leur apparition.

La figure représente les observations faites avec le cuivre comme métal



interposé. La droite supérieure a, correspondant à une épaisseur nulle de la couche intermédiaire, indique la production d'une matière aimantée sensiblement comme la cathode. La courbe b, qui correspond à une très grande épaisseur, donne l'aimantation sous l'influence du champ extérieur seul. Les courbes intermédiaires résultent de l'action simultanée du champ extérieur et de l'action magnétisante, pour les diverses épaisseurs de cuivre.

<sup>(1)</sup> Journal de Physique, 4° série, t. I. 1902, p. 90.

Comme le champ moléculaire, cette action ne peut être attribuée à un champ magnétique ordinaire. Il suffit, pour s'assurer qu'elle ne dérive pas d'un potentiel, de considérer un circuit fermé, situé entièrement en dehors de la matière et dont une tranche côtoie celle-ci parallèlement à l'aimantation.

Admettons que le champ moléculaire et cette action magnétisante sont identiques et cherchons suivant quelle puissance de la distance le phénomène décroît à partir d'une place parallèle à l'aimantation limitant la substance. Supposons l'aimantation de la matière profonde conservée jusqu'à la surface. Le champ moléculaire aura, dans le plan tangent extérieurement aux atomes de la surface, la moitié de la valeur 7.106 gauss qu'il a dans la profondeur. Or ce plan est à une distance égale au rayon atomique de celui des centres de ces atomes. On peut estimer que c'est ce dernier qui constitue la surface magnétique à partir de laquelle on doit compter les distances. Le rayon de l'atome de fer est voisin de 0,11 mµ. D'autre part, on déduit des expériences de Maurain que l'action magnétisante équivaut à 1,65 gauss à 38 mµ de la surface. Il en résulte pour la puissance cherchée

n = 2, 5.

Cette évaluation n'est pas très sensible à l'incertitude des données. Si l'on admet un champ moléculaire différant du simple au double ou à la moitié, on trouve 2, 6 et 2,4. Si la distance, à laquelle le champ moléculaire est la moitié de sa valeur dans la profondeur, était, non le rayon, mais le diamètre atomique, on trouverait 2,8.

Or si l'action est en raison inverse de la puissance n de la distance à un mur indéfini, l'action des éléments de volume qui composent ce mur doit décroître avec la puissance n+3 de la distance. Admettons par hypothèse que cette proposition qui suppose le mur homogène soit encore applicable à un mur de structure discontinue, même lorsque la distance à ce mur est de l'ordre du rayon atomique. On obtient alors, pour la loi de décroissance de l'action élémentaire, la puissance

5, 5

de la distance.

Donc: 1° en admettant l'identité du champ moléculaire et de l'action magnétisante, 2° en faisant les hypothèses d'homogénéité ci-dessus indiquées, 3° en admettant que les couches de Maurain sont réellement continues, on trouve, au degré d'approximation grossier des données numériques, la même loi de variation avec la distance que celle qui a été déduite de la seule considération du champ moléculaire dans les alliages. Rien ne s'oppose

donc, dans l'ordre de grandeur des phénomènes, à ce que ces deux actions, si parentes d'allure, soient réellement identiques.

CHIMIE-PHYSIQUE. — Non-influence de l'oxygène sur certaines réactions photochimiques. Note de MM. MARCEL BOLL et VICTOR HENRI.

r° En appliquant les principes de la thermodynamique aux phénomènes photochimiques, Einstein (') est parvenu à la loi dite de l'équivalence photochimique, suivant laquelle l'énergie ε absorbée par la réaction d'une molécule est liée à la fréquence ν du rayonnement par la relation

$$\frac{h\nu}{\varepsilon}=1$$
,

dans laquelle  $h=6.5\times 10^{-27}$  est la constante universelle de Planck; d'après cette loi, l'absorption d'un quantum  $h\nu$  d'ènergie correspond à la réaction d'une molécule. La démonstration s'appuie sur plusieurs conditions: Einstein suppose que le système réagissant est un gaz dont les molécules se dédoublent suivant une réaction unimoléculaire et réversible, c'està-dire que les molécules réagissent indépendamment les unes des autres, que la transformation chimique ne s'effectue que sous l'influence du rayonnement et que la réaction inverse restitue l'énergie absorbée sous forme de radiations de même fréquence.

En pratique, ces conditions ne se sont encore jamais trouvées réalisées ; aussi n'y a-t-il pas lieu de s'étonner de ce que la mesure du quotient  $\frac{h\nu}{\varepsilon}$  ait donné des valeurs fort différentes de l'unité; ce quotient, qui représente le nombre de molécules réagissant pendant l'absorption d'un quantum  $h\nu$ , varie entre 10<sup>6</sup> et 10<sup>-3</sup>. Il est égal à 50 dans la décomposition photochimique de l'acide oxalique en présence de nitrate d'uranyle (²).

2º La loi d'Einstein constitue jusqu'à présent notre seul guide théorique pour l'étude des phénomènes photochimiques. Certains auteurs, en particulier Baly (3) et Bodenstein (4), ont émis l'hypothèse que, dans toutes les

<sup>(1)</sup> A. Einstein, Journal de Physique, [5], t. III, 1913, p. 277.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, t. 156, 1913, p. 1893.

<sup>(3)</sup> E.-C.-C. Bally, Physikalische Zeitschrift, t. XIV, 1913, p. 893.

<sup>(4)</sup> Max Bodenstein, Zeitschrift für physikalische Chemie, t. LXXXV, 1913, p. 329-397.

réactions photochimiques, le quotient  $\frac{h\nu}{\varepsilon}$  devait être normalement égal à l'unité et ils ont attribué les écarts observés à des effets secondaires (influence du milieu pour Baly, actions électroniques pour Bodenstein).

Bodenstein accepte la théorie de Stark, suivant laquelle toute réaction photochimique débuterait par un effet photo-électrique, consistant en l'émission d'un électron par certaines molécules, laquelle émission nécessiterait l'absorption d'un quantum hvd'énergie. Bodenstein distingue alors deux cas différents:

- a. Dans les réactions primaires, la molécule privée de son électron entre simplement en réaction : il s'ensuit immédiatement que le nombre des molécules réagissantes est égal au nombre des quantum absorbés  $\left(\frac{h\nu}{\varepsilon}=1\right)$ .
- b. Au contraire, dans les réactions secondaires, l'électron ainsi libéré se fixe sur une autre molécule et la rend apte à réagir. Après la réaction, l'électron redevient libre et peut activer de nouvelles molécules, ce qui permet, d'après l'auteur, de concevoir comment le quotient  $\frac{h\nu}{\varepsilon}$  peut être supérieur à l'unité. En outre, pour expliquer les résultats expérimentaux qu'il a obtenus avec le mélange  $Cl^2 + H^2$ , Bodenstein admet que les électrons libérés peuvent aussi se fixer sur des molécules fortement électronégatives comme  $O_2$  et, en appliquant les lois de la cinétique chimique aux molécules et aux électrons, il trouve que la vitesse de réaction doit être inversement proportionnelle à la concentration de l'oxygène libre.

Bodenstein estimait que sa théorie était générale et il a classé parmi les réactions secondaires l'hydrolyse des acides chloroplatiniques (¹), la décomposition de l'acide oxalique en présence du nitrate d'uranyle (²), la décomposition de l'eau oxygénée (³), etc.

3º Nous avons institué une série d'expériences permettant de faire varier la concentration de l'oxygène. Les réactions étaient produites dans un tube à essais en quartz, dans lequel plongeait un tube de verre portant deux électrodes, qui permettaient de suivre la réaction par la méthode électrométrique décrite par l'un de nous (4). L'expérience était faite successivement à la pression de 1cm,5 de mercure et à la pression ordinaire : la concentration de l'oxygène variait donc dans le rapport de 1 à 50 et la

<sup>(1)</sup> MARCEL BOLL, Comptes rendus, t, 154, 1912, p. 881; t. 155, 1912, p. 826; t. 156, 1913, p. 138 et 691; t. 157, 1913, p. 115.

<sup>(2)</sup> MARCEL BOLL, Comptes rendus, t. 156, 1913, p. 1891.

<sup>(3)</sup> VICTOR HENRI et RENE WURMSER, Comptes rendus, t. 157, 1913, p. 126 et 284.

<sup>(4)</sup> Marcel Boll, Comptes rendus, t. 154, 1912, p. 349.

vitesse de réaction aurait dû varier dans le rapport de 50 à 1, d'après les prévisions de Bodenstein (loc. cit., p. 364).

Or voici la moyenne de plusieurs séries d'expériences, où les vitesses de réaction sont exprimées en unités arbitraires :

a. Acide tetrachloroplatinique.

b. Acide oxalique et nitrate d'uranyle.

Ces nombres montrent nettement que l'oxygène n'a pas l'influence retardatrice que Bodenstein lui attribuait :  $\alpha$ , pour l'acide chloroplatinique, la vitesse est identique dans l'air et dans le'vide; b, pour l'acide oxalique, elle est même un peu plus grande dans l'air (l'oxygène doit intervenir chimiquement).

4° En résumé, la théorie de Bodenstein ne s'applique pas aux deux réactions photochimiques précédentes. D'ailleurs, ces résultats n'infirment en rien la loi de l'équivalence photochimique d'Einstein, puisque les conditions imposées sont loin d'être remplies.

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur les rapports entre le covolume b et les constante critiques. Note de M. L. Gay, présentée par M. Haller.

Dans une Note précédente (4), j'ai montré que, pour les corps normaux (corps vérifiant ma relation donnée par les tensions d'expansibilité) et pour les corps quasi normaux, les rapports  $\frac{\mathbf{V}_c}{b}$  et  $\frac{\mathbf{R}\theta}{\pi b}$  sont respectivement sensiblement constants :

$$\frac{\mathbf{V}_c}{b} = 3,65, \qquad \frac{\mathbf{R}\,\theta}{\pi\,b} = 13,84$$

(  $V_c$  volume critique moléculaire —  $\theta$  température critique absolue —  $\pi$  pression critique).

J'ai calculé les valeurs de ces rapports pour un certain nombre d'autres corps.

Le covolume b a été déduit de l'application de ma formule

$$\log \pi = \log \frac{\mathrm{RT}}{\mathrm{V} - b} + \frac{b}{\mathrm{V} - b} \frac{\mathrm{E} \, \mathcal{L} + \mathrm{PV} - \mathrm{RT}}{\mathrm{RT}}$$

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 137, 1913, p. 711.

aux corps considérés, à une température correspondant à une tension de vapeur de 200mm environ.

Pour les corps gazeux à la température ordinaire, j'ai admis pour valeur de la chaleur latente d'idéalisation, £, la moyenne des valeurs calculées : 1° en appliquant aux tensions de vapeur la formule de Clapeyron simplifiée

$$\log \frac{p_2}{p_1} = \frac{\mathrm{EL}}{\mathrm{R}} \left( \frac{1}{\mathrm{T_1}} - \frac{1}{\mathrm{T_2}} \right);$$

2° en effectuant la correction indiquée dans ma Note Sur le calcul des chaleurs latentes de vaporisation ('). Enfin, pour l'hydrogène, j'ai admis directement la valeur tirée de la relation précédente. J'ai obtenu les résultats suivants:

Corps.	Température absolue.	Volume moléculaire.	Covolume.	$\frac{\mathrm{V}_c}{b}$ .	$rac{\mathrm{R} heta}{\pi b}$ .
H <sup>2</sup>	16°,58	26,93	13,63	4,48	$\left\{\begin{array}{c} 12,84\\ 13,67 \end{array}\right\} (^2)$
N <sup>2</sup>	66	32,47	21,975	$ \begin{cases} 3,9 \\ 4,05 \\ 4,07 \end{cases} $	) 13,26 14,06
Α	85,7	28,235	18,865	4,15	{ 12,8 { 13,65
$O_2^2$	80	26,865	18,425	4,04	{ 13,81 { 13,59
CO	73	33,52	22,39	3,81	13,72 13,785
Gl <sup>2</sup>	213	43,865	30,67	4,23	13,20
SO <sup>2</sup>	253	43,155	32,435	3,80	13,96
NH <sup>3</sup>	228	24,705	20,32	3,5	{ 14,16 } 14,44
$CS^2$	283	59,54	41,11	4,20	13,75
Sn Gl*	353	125,54	95,16	3,685	13,80
$\mathrm{H}^2\mathrm{O}$	323	18,233	14,577	3,755	18,44
»	<b>343</b>	18,424	14,928	3,66	16,39

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 156, 1913, p. 1464.

<sup>(2)</sup> Les valeurs différentes d'un même rapport, pour un même corps, correspondent à des déterminations non concordantes d'auteurs différents.

- Corps.	Température absolue.	Volume moléculaire.	Covolume.	$\frac{\mathbf{V}_c}{m{b}}$ .	$\frac{\mathrm{R} \theta}{\pi b}$ .
CH³COCH³	303	74,46	57,46	3,65	13,81
C6 H4 CH3 1	519,7	115,62	93,87	» ·	13,7
CH <sub>3</sub> OH	313	41,39	33,50	3,513	16,01
$C^2H^5OH$	323	60,34	50,61	3,303	13,3
C3H7OH normal	343	78,95	67,54 .	3,254	13,005
$C^6H^5NH^2$	411,7	90,59	71,53	3,61	15,31
$C^6H^5 -\!\!\!\!\!- CN . \dots .$	414,4	115	88,50	3,65	15,55

Pour le rapport  $\frac{R\theta}{\pi b}$ , 6 nouveaux corps  $\left(O^2, CO, SO^2, SnCl^4, CH^3COCH^3, COCH^3, COCH^3, COCH^4, COCH^4,$ 

C6 H4 CH3 donnent des résultats concordant au 1 avec la moyenne établie précédemment.

A cause de l'incertitude sur les valeurs exactes des constantes critiques, 5 corps ( $H^2$ ,  $N^2$ , A,  $NH^3$ ,  $CS^2$ ) donnent une concordance difficilement appréciable, mais, très probablement, supérieure au  $\frac{1}{20}$ .

Les alcools, l'aniline, le benzonitrile, l'eau, corps nettement polymérisés, s'écartent de la moyenne 13,84; toutefois (sauf pour ces deux derniers corps ainsi que pour CH'OH) l'écart relatif reste inférieur au 1/10.

Enfin le chlore semble s'écarter suffisamment de la valeur 13,84 pour pouvoir être classé parmi les corps polymérisés.

Si, maintenant, nous considérons le rapport  $\frac{V_c}{b}$ , nous constatons, immédiatement, que, pour les gaz difficilement liquéfiables, la moyenne doit être sensiblement augmentée et fixée vers 3,95, la concordance, sauf pour l'hydrogène, est alors au moins du  $\frac{1}{20}$ .

Les autres corps étudiés, même ceux qui sont nettement polymérisés, concordent assez exactement avec la moyenne 3,65; 8 sur 12 donnent une concordance supérieure au  $\frac{1}{25}$ .

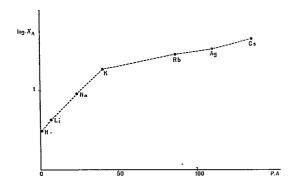
Cl<sup>2</sup>, CS<sup>2</sup> s'éloignent nettement de cette moyenne ( $\frac{1}{6}$  en plus) ainsi que C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>OH et C<sup>3</sup>H<sup>7</sup>OH ( $\frac{1}{7}$  en moins).

En résumé, je crois pouvoir conclure, de cette Note et de ma Note précédente (loc. cit.), que la constance des rapports  $\frac{V_c}{b}$  et  $\frac{R\theta}{\pi b}$  permet de déterminer a priori, et avec une exactitude assez grande, les constantes critiques des corps non fortement polymérisés.

PHYSICO-CHIMIE. — Propriétés magnétiques des métaux alcalins en combinaison. Note (1) de M. Paul Pascal, présentée par M. Bouty.

L'additivité des propriétés diamagnétiques, vérifiée de façon satisfaisante en Chimie organique, quand on tient compte des influences constitutives, ne peut être généralisée qu'à certaines séries de la Chimie minérale; le groupe des métaux alcalins est celui où cette propriété est le plus apparente.

Il ne peut être question, pour le moment, de la conservation des propriétés magnétiques naturelles en combinaison, car aucun expérimentateur n'a encore étudié ces métaux à l'état de pureté magnétique: tous les échantillons contenaient du fer. M. Owen seul a eu entre les mains un césium diamagnétique, un rubidium faiblement paramagnétique, mais ses autres métaux étaient encore trop nettement ferrifères.



En combinaison saline, au contraire, les traces d'impuretés sont faciles à éliminer ou passent inaperçues, et tous les métaux alcalins se comportent comme s'ils étaient fortement diamagnétiques.

Pour déterminer, s'il y a lieu, leur coefficient d'aimantation atomique, il faut d'abord préciser le rôle magnétique du reste de la molécule. L'étude des éthers-sels minéraux ou organiques, dans lesquels l'influence des groupes hydrocarbonés peut être facilement calculée, nous a fourni depuis longtemps la valeur de la part contributive propre aux radicaux acides

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 29 décembre 1913.

dans le coefficient d'aimantation moléculaire, savoir ('):

La mesure des coefficients d'aimantation moléculaire des sels alcalins donne alors par simple différence le coefficient atomique du métal correspondant. Nous avons ainsi obtenu les chiffres suivants (au facteur — 10<sup>-6</sup> près):

	Fluorures.	Chlorures.	Bromures.	Iodures.	Azotates.	Sulfates.	Carbonates.	Moyenne.
Li	<b>»</b> .	4,2	»	»	»	4,35	4,15	4,2
Na	8,95	9,45	9,1	9, 2	9.4	9,1	9,2	9,2
K	18,75	18,35	18,15	18,8	18,7	18,3	18,5	18,5
$Rb \dots$	<b>)</b> }	27,5	»	))	27,2	27,45	26,65	27,2
Cs	3)	41,05	n	))	40,6	41,15	41,35	41,0

Si, comme nous l'avons déjà proposé, on représente ces résultats en fonction du poids atomique, mais en prenant pour ordonnées les logarithmes des coefficients d'aimantation, les points figuratifs s'alignent remarquablement, comme il arrive pour les diverses familles naturelles de métalloïdes. Ici encore, les éléments de faible poids atomique qui, au point de vue chimique, se séparent un peu des autres, comme le lithium et le sodium, forment une famille dissidente où le diamagnétisme est beaucoup moins accentué.

Il est intéressant de comparer enfin les métaux alcalins à deux autres éléments monovalents, l'hydrogène et l'argent. La constante atomique de l'argent est  $-31.10^{-6}$  en combinaison, celle de l'hydrogène  $-2.93.10^{-6}$ , valeur qui s'accorde avec le chiffre  $-(2.7 \pm 0.27)10^{-6}$  déterminé par M. Kamerlingh Onnes sur l'hydrogène liquide. On voit que leurs points figuratifs sont admis au milieu des alignements précédents, ce qui, en particulier, s'accorde bien avec certaines des propriétés de l'argent.

Sans doute, il resterait encore à montrer que les propriétés naturelles des métaux alcalins se conservent en combinaison, comme il arrive pour l'hydrogène; mais, si l'on pense que nous avons déjà pu généraliser ces relations aux métaux alcalino-terreux, on pourra se considérer en droit d'attendre de l'analyse magnétique des suggestions utiles, non seulement

<sup>(1)</sup> Le coefficient d'aimantation de l'eau étant -0,72.10-6; les mesures faites à 160-180.

dans le calcul a priori des propriétés diamagnétiques, mais encore dans les questions touchant la classification naturelle des éléments.

CHIMIE MINÉRALE. — Recherches sur le cadmium. Note de M. MANUEL VERES, présentée par M. Armand Gautier.

Le pouvoir cristallogénique du sulfate d'ammonium a été étudié par quelques chimistes. MM. Lepierre et Lachaud (¹) et M. Klobb (²) ont ainsi décrit de nouveaux sels de fer, de nickel, de cobalt, de manganèse, de cuivre, d'uranium, etc.

Sur les conseils de M. Lepierre, j'ai soumis à la même action les sels de cadmium; la technique suivie est semblable à celle des auteurs cités. Voici les résultats :

A. 2CdSO\*.Am²SO\*: on ajoute au bisulfate d'ammonium fondu le cinquième de son poids de sulfate de cadmium 3CdSO\*.8H²O; on chauffe; après élimination de l'eau, on obtient vers 300° un dépôt dense, jaune à chaud, blanc à froid, formé de cristaux microscopiques très probablement cubiques (hémiédrie tétraédrique). Pour purifier le corps on emploie l'alcool à 85°G.L. qui dissout le bisulfate d'ammonium en excès.

Le produit séché dans l'air sec, sur H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>, correspond à la formule 2CdSO<sup>4</sup>. Am<sup>2</sup>SO.

	Trouvé.	Calculé.
SO*	52,00	<b>52,5</b> 5
Cd	40,06	40.87
NH <sup>4</sup>	6,50	6.57

Ce sel n'a pas encore été décrit; il est très hygroscopique, aussi les cristaux s'arrondissent-ils rapidement à l'air humide et présentent alors l'aspect de sphérolites. Densité, 3,11 à 22°. Il est intéressant de rappeler que M. Klobb a décrit le sel 2CuSO¹. Am²SO¹ et M. Lepierre 2MnSO¹. Am²SO¹. Ces sels présentent donc des formules analogues à celle du sel de cadmium décrit, bien que Cu, Cd et Mn, quoique bivalents, n'appartiennent pas à la même famille.

B. Le sel 2 Cd SO4. Am2 SO4 est très soluble dans l'eau; l'évaporation lente

<sup>. (1)</sup> Comptes rendus, 1892.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 1892.

ne donne pas le sel hydraté correspondant, mais, comme dans les expériences de Lepierre, le sel de la série magnésienne CdSO<sup>4</sup>.Am<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>.6H<sup>2</sup>O en beaux cristaux monocliniques:

	Trouvé.	Calculé.
2 SO4	43,10	42,85
Am <sup>2</sup>	8,00	8,03
Cd	24,43	25,00
6H <sup>2</sup> O	24,28	24,11

Ce sel a déjà été obtenu par Von Hauer et Schiff (¹) par le mélange des deux sels et par Rose (¹) en évaporant la solution de sulfate de cadmium ammoniacal.

C. 1° En cherchant à purifier le sel 2Cd SO<sup>4</sup>. Am<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> par H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> concentré et chauffé à 100°, et en éliminant ensuite l'acide par l'acide acétique glacial et ce dernier par l'éther anhydre, j'ai observé que le sel est attaqué par H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> qui lui enlève le sulfate d'ammonium combiné et laisse comme résidu le sulfate de cadmium Cd SO<sup>4</sup> anhydre en beaux cristaux rhombiques identiques à ceux que de Schulten a obtenu en traitant 3Cd SO<sup>4</sup>8H<sup>2</sup>O par H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> concentré.

2º En continuant à chauffer le sel 2 Cd SO<sup>4</sup>. Am<sup>2</sup> SO<sup>4</sup> au sein du liquide où il se forme, on expulse complètement le sulfate acide d'ammonium et l'on obtient successivement Cd SO<sup>4</sup> et Cd O.

CHIMIE MINÉRALE. — Sur la chaleur de formation de quelques combinaisons du chlorure cuivrique avec le chlorure d'ammonium. Note de MM. A. BOUZAT et ED. CHAUVENET, présentée par M. A. Haller.

Le chlorure cuivrique se combine à la plupart des chlorures alcalins avec lesquels il forme notamment des combinaisons anhydres du type CuCl², 2MCl et des combinaisons hydratées du type CuCl², 2MCl, 2H²O. Celles-ci sont faciles à obtenir; il suffit en général d'évaporer la dissolution qui renferme les deux chlorures dans la proportion indiquée par les formules précédentes. Quant aux combinaisons anhydres, on les prépare en déshydratant les composés hydratés correspondants.

<sup>(1)</sup> Moissan, Traité de Chimie minérale, t. III, p. 1069.

La dessiccation peut être effectuée dans le vide sec à 20°, mais ce procédé a l'inconvénient d'être très long; plusieurs semaines sont nécessaires pour enlever à l'hydrate ses deux molécules d'eau. La dessiccation à l'air, à une température comprise entre 50° et 100°, est plus rapide, mais elle donne des résultats défectueux; le produit est toujours souillé d'oxychlorure et d'une petite quantité de chlorure double cuivreux ou peut-être simplement de chlorure cuivreux. De même le chlorure cuivrique anhydre qu'on obtient en chauffant à l'air CuCl², 2H²O renferme une certaine proportion d'oxychlorure et de chlorure cuivreux.

Pour obtenir rapidement un produit pur (Cu Cl² ou combinaison anhydre de Cu Cl²), on est conduit à décomposer l'hydrate à chaud dans 1<sup>atm</sup> de gaz chlorhydrique et de chlore; l'expérience nous a montré qu'il suffit de chausser l'hydrate aux environs de 100° (1) dans un courant de chlore sec.

Ayant préparé de cette manière CuCl<sup>2</sup>, 2NH<sup>4</sup>Cl pur, nous avons déterminé sa chaleur de dissolution.

Chaleur de dissolution à 15° dans 10¹ d'eau environ.

D'autre part le mélange de Cu Cl² diss. (1<sup>mol</sup> = 4<sup>l</sup>) et 2 NH<sup>4</sup> Cl diss. (2<sup>mol</sup> = 4<sup>l</sup>) ne produit aucun phénomène thermique appréciable. La chaleur de dissolution de NH<sup>4</sup> Cl à 15° est de 3<sup>Cal</sup>, 85; celle de Cu Cl² est à 20° de 11<sup>Cal</sup>, 2 (Sabatier) et à 18° de 11<sup>Cal</sup>, 1 (Thomson), nous adopterons 11<sup>Cal</sup> à 15°. Avec ces données, on calcule facilement que

Cu Cl<sup>2</sup> sol. 
$$+$$
 2 NH<sup>4</sup> Cl sol.  $=$  Cu Cl<sup>2</sup>, 2 NH<sup>4</sup> Cl sol.  $-$  1 Cal, 4 à 15°.

Nous avons de plus, mesuré la chaleur de dissolution de CuCl<sup>2</sup>, 2NH Cl, 2H<sup>2</sup>O bleu à différentes températures comprises entre 10° et 22°.

Chaleur de dissolution à la température t dans 101 d'eau environ.

La variation de 0,105 par degré paraît plus grande que toutes celles qui ont été déterminées jusqu'ici.

La chaleur de fusion de 1 mol d'eau, rapportée à 15° au moyen des cha-

<sup>(1)</sup> On ne doit guère dépasser la température de 100°, car, même dans le chlore, il y a dissociation de CuCl² et de ses sels doubles.

<sup>(2)</sup> Cette formule doit remplacer le nombre qui a été indiqué par l'un de nous (Ann. de Chim. et de Phys., 7° série, t. XXIX, p. 377).

leurs spécifiques, étant de 1<sup>cal</sup>, 56, on calcule aisément que

Cu Cl<sup>2</sup>, 2NH<sup>4</sup>Cl sol, +2H<sup>2</sup>O sol. = Cu Cl<sup>2</sup>, 2NH<sup>4</sup>Cl, 2H<sup>2</sup>O sol. +8<sup>Cal</sup>, 6 à 15°

si la cristallisation du sel double CuCl<sup>2</sup>, 2NH<sup>4</sup>Cl, 2H<sup>2</sup>O se fait vers 90°, le sel formé a une couleur verte. Les différences entre les nombres que nous avons obtenus pour la chaleur de dissolution du sel bleu et pour celle du sel vert sont de l'ordre des erreurs d'expérience.

Enfin, le sel anhydre CuCl<sup>2</sup>, 2NH<sup>4</sup>Cl a la même chaleur de dissolution, qu'il soit préparé par déshydratation du sel bleu ou par déshydratation du sel vert.

DYNAMIQUE CHIMIQUE. — Sur la combustion des mélanges gazeux et les vitesses de réaction. Note (¹) de M. TAFFANEL, transmise par M. Henry Le Chatelier.

J'ai indiqué dans une précédente Note (Comptes rendus, 27 octobre 1913) comment on pouvait évaluer l'ordre de grandeur des vitesses de réaction des mélanges gazeux combustibles, au voisinage des températures de combustion, en se basant sur les mesures de vitesse de propagation de la flamme en tube cylindrique, au cours de la période de régime qui suit l'inflammation par l'orifice libre.

J'ai cherché à préciser ces premières indications.

Elles montraient, ainsi que d'autres mesures à plus basses températures, que les vitesses devaient varier approximativement comme une fonction exponentielle de la température. C'est donc cette hypothèse que j'ai prise pour base d'une seconde approximation : j'ai admis que le nombre de calories q dégagées par la réaction, dans l'unité de temps, pour la masse occupant l'unité de volume à 0°, pouvait être exprimé par une fonction de la température  $\theta$  et de la proportion combinée  $\alpha$ , ayant la forme suivante :

$$q = Ae^{\frac{\theta}{a}} (\mathbf{I} - \alpha).$$

Toute détermination expérimentale de vitesse de propagation  $\rho$  donne en principe une relation entre les paramètres A,  $\alpha$ , la vitesse mesurée  $\rho$  et les données connues de la combustion; si l'on fait deux mesures de  $\rho$ , pour

<sup>(1)</sup> Transmise dans la séance du 29 décembre 1913.

un même mélange gazeux enflammé à des températures initiales différentes, on obtient deux relations qui définissent A et a. Je me suis donc proposé d'établir ces relations; dans ce qui va suivre, je supposerai négligeables les pertes calorifiques par rayonnement ou par la conductibilité des parois.

Je considère une tranche de gaz en cours d'échauffement et de combustion, qui, pendant le temps dt, passe de la température  $\theta$  à la température  $\theta + d\theta$ ; la chaleur dégagée par la réaction a pour expression

$$Ae^{\frac{\theta}{a}}(1-\alpha)dt.$$

La température du gaz est une certaine fonction du temps et de la distance x à l'orifice du tube, qu'on peut mettre sous la forme  $\theta = f(x-ct)$ , puisque la flamme est supposée se propager avec une vitesse de régime c dans le milieu initial au repos. La tranche considérée se déplace, par suite de la dilatation du gaz à pression sensiblement constante, et dans l'hypothèse où la réaction ne modifie pas le nombre de molécules, avec une vitesse qui est fonction de la température et a pour expression

$$, \quad \frac{dx}{dt} = \frac{-v(\theta - \theta_0)}{273 + \theta_0},$$

où  $\theta_0$  désigne la température initiale ; telle est la relation qui unit dx et dt pendant l'échauffement de la tranche, égal à

$$d\theta = \frac{\partial f}{\partial x} dx - v \frac{\partial f}{\partial x} dt;$$

on en tire

$$d\theta = -\frac{\partial f}{\partial x} v \frac{\theta + 273}{\theta_0 + 273} dt.$$

Or  $-\frac{\partial f}{\partial x}$  représente le quotient du flux calorifique par le coefficient de conductibilité  $k_0 = k_0(1 + \beta \theta)$ ; ce flux est la différence entre les calories absorbées, pendant l'unité de temps, par l'échauffement des tranches situées en avant de la tranche considérée, soit  $S_{\theta}$ , et les calories dégagées par la réaction, dans ces mêmes tranches, pendant le même temps, soit  $Q\alpha$ , Q désignant le nombre de calories dégagées par la réaction complète, S et Q étant rapportés à la masse prise pour unité.

On a

$$-\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{(S_{\theta} - Q\alpha) v}{k_{\theta}}.$$

Finalement, la quantité de chaleur dégagée par la réaction, dans la tranche considérée, depuis la température initiale jusqu'à la température θ<sub>2</sub>, où la combustion est achevée, est égale, par définition, à Q et a pour expression

$$Q = \int_{\theta_0}^{\theta_2} \frac{\Lambda e^{\frac{0}{\alpha}} (1-\alpha) k_0 (1+\beta \theta) (\theta_0 + 273)}{v^2 Q(\theta + 273) \left(\frac{S_0}{Q} - \alpha\right)} d\theta.$$

On remarquera que, dans la plus grande partie du champ d'intégration, le facteur  $e^{\tilde{a}}$  est extrêmement petit, en sorte que l'intégration ne commence en fait qu'à partir d'une température  $\theta_1$  de réaction vive qui est déjà assez élevée. Par suite, dans ce champ d'intégration relativement restreint, le nombre  $\frac{(\mathbf{i} + \beta \theta) (\theta_0 + 273)}{\theta + 273}$  varie très peu; en lui supposant une valeur moyenne constante, on aura une évaluation très approchée de l'intégrale. De même, le rapport  $\frac{\mathbf{i} - \alpha}{S_0 - \alpha}$  est égal à  $\frac{Q}{S_0}$  à la température où la réac-

tion commence d'une manière sensible; ce rapport est alors légèrement supérieur à l'unité; il diminue et tend vers l'unité quand  $\theta$  tend vers  $\theta_2$ , car, vers ce moment, le flux et, par suite,  $\frac{\partial f}{\partial x}$  tendent vers zéro; par suite,  $\frac{S_{\theta}}{Q} - \mathbf{1}$ , proportionnel à  $\theta - \theta_2$ , est infiniment petit d'ordre n par rapport à dx, tandis que  $\mathbf{1} - \alpha$ , proportionnel au flux, donc à  $\frac{\partial f}{\partial x}$ , est infiniment petit d'ordre  $n - \mathbf{1}$  par rapport à dx.

On appellera  $\mu$  la valeur moyenne arbitrée pour la fonction

$$\frac{(\mathbf{1}+\beta\theta)(\theta_0+273)(\mathbf{1}-\alpha)}{(\theta+273)\left(\frac{\mathbf{S}_0}{\mathbf{Q}}-\alpha\right)}\cdot$$

On aura alors, en intégrant, la relation cherchée

$$Aae^{\frac{\theta_2}{a}} = \frac{Q^2 v^2}{\mu k_0}.$$

Mesurant les vitesses  $\nu$  et  $\nu'$  pour deux températures initiales  $\theta_o$  et  $\theta'_o$ , et calculant les températures de combustion  $\theta_2$  et  $\theta'_2$ , les chaleurs de combustion Q et Q' et les nombres  $\mu$  et  $\mu'$  correspondants, on aura

$$a = \frac{\theta_2' - \theta_2}{\operatorname{L}^{\varrho'^2}\operatorname{Q}'\mu - \operatorname{L}^{\varrho^2}\operatorname{Q}\mu'};$$

le produit 2,3  $\alpha$  mesure la variation de température qui décuple la vitesse de réaction; le quotient  $\frac{Q^2 v^2}{\mu k_0 \alpha}$  mesure le nombre de calories dégagées

pendant l'unité de temps, à la température de combustion, pour la masse occupant l'unité de volume à 0°.

Note de MM. A. Sartory, J. Gratiot et F. Thiebaut, présentée par M. Guignard.

Depuis plusieurs années la dégénérescence de la Pomme de terre et les maladies qui l'assaillent ont fait l'objet de nombreux articles dans les Revues agricoles et horticoles. La Pomme de terre est une plante vieillie, affaiblie par 400 ans de reproduction asexuée. C'est la même plante qu'on propage depuis plusieurs siècles par le bouturage à l'aide des tubercules.

Comment rajeunir la Pomme de terre?

MM. Heckel et Verne ont essayé de faire « muter », suivant leur expression, des tubercules de Solanées sauvages collectées en Amérique et qu'ils supposaient être les ancêtres de notre Pomme de terre. Par leur méthode, ils prétendent avoir fait disparaître la petitesse et l'âcreté des tubercules de ces espèces, tout en conservant leur vigueur et en les rendant comestibles.

Mais, d'autres observateurs, tels que MM. Griffon, Sutton, Wittmack, etc., et notamment M. P. Berthault, à la suite de nombreuses expériences sur le même sujet, n'ont rien constaté de pareil.

Ce litige montre tout au moins que la mutation n'est pas chose facile à reproduire. D'ailleurs, à en juger par leur dernière Note à l'Académie (22 septembre 1913), MM. Heckel et Verne n'auraient obtenu, en deux ans, avec le Solanum Maglia, que trois mutations sur 150 plantes. D'autre part, on peut faire observer que la méthode qui les a fournies présente l'inconvénient d'abandonner les avantages acquis par la culture et la sélection.

En somme, si l'on nous permet cette comparaison, le procédé par lequel on croit avoir obtenu, grâce à des cultures faites en présence du fumier de poulailler, la mutation des Solanum Commersonii, Maglia, Jamesii, etc., ressemble fort à celui qui consisterait à capturer quatre ou cinq petits chevaux sauvages pour en faire en quelques années des chevaux pur sang, chez lesquels on retrouverait toutes les qualités des chevaux sauvages, et cela simplement au moyen d'une nourriture spéciale.

Nous avons pensé que, si la dégénérescence de la Pomme de terre était due à plusieurs siècles de reproduction asexuée, son rajeunissement pourrait sans doute être obtenu au moyen de la reproduction par graine. La difficulté était de trouver des conditions appropriées à cette dernière

méthode. La production de tubercules par le semis, qui n'avait pu être obtenue jadis par De l'Écluse et Parmentier, a été réalisée depuis; mais ces tubercules n'ont aucune valeur alimentaire et disparaissent souvent à la replantation, celle-ci devant être répétée deux ou trois fois pour donner des organes comestibles.

La première question que nous nous étions posée consistait à savoir pourquoi, chez les plantes issues de graines, la formation des tubercules est rare ou peu abondante, et à rechercher le moyen de provoquer le développement de ces organes et même d'obtenir, dès la première année, des tubercules de grosseur suffisante pour l'usage comestible ou tout au moins pour servir de plants l'année suivante. Après de longues observations, nous sommes arrivés à une méthode fondée sur l'influence exercée par un champignon inférieur sur le développement des tubercules ('). Cette méthode, ainsi que l'hypothèse qui nous a guidés, ont été indiquées dans un pli cacheté déposé à l'Académie. Bien que nos recherches sur l'ensemble de la question ne soient pas encore terminées, nous croyons néanmoins qu'il nous est permis de faire connaître dès aujourd'hui les principaux résultats auxquels nous sommes arrivés dans ces deux dernières années.

Au printemps 1912, des graines en mélange achetées dans le commerce étaient semées et repiquées, selon notre procédé, en bonne terre potagère. Celle-ci avait été fumée, non pas avec du fumier de poule, de mouton, de vache ou de cheval, mais avec du terreau de feuilles, de façon qu'on pût bien juger de l'influence de notre méthode sur la tuberculisation.

Nous avions soixante plantes de semis environ. Bien qu'elles eussent été surprises en pleine végétation, avant maturité complète, en septembre, par une gelée prématurée (-5°), nous trouvions à l'arrachage toutes nos plantes porteuses de tubercules; ceux-ci, en nombre plus ou moins grands à la touffe, généralement de la taille d'une grosse noix, atteignaient dans quelques cas une grosseur suffisante pour pouvoir servir à la consommation (jusqu'à 150°). C'était, nous devons le reconnaître, l'exception. Seuls, les tubercules de bonne forme furent gardés pour être replantés.

En 1913, nous avons donc planté ces derniers tubercules; en outre, pour nous assurer que le bon résultat obtenu en 1912 n'était pas l'effet du hasard, nous avons fait de nouveaux semis avec des graines récoltées par nous.

<sup>(1)</sup> On sait qu'une influence du même genre, sur le développement des tubercules des Orchidées notamment, a été signalée par Noël Bernard.

Les tubercules plantés ont fourni des plantes d'une vigueur exceptionnelle, indemnes de maladie, alors que des pommes de terre ordinaires qui poussaient à côté étaient malades.

Ces tubercules provenant d'un même semis ont reproduit cinq touffes absolument semblables : mêmes feuilles, mêmes fleurs, même vigueur de pousses.

A l'arrachage, les caractères des tubercules, notés pour chaque variété en 1912, s'étaient maintenus au cours de la deuxième année. Toutes les touffes avaient donné des tubercules de très bonnes dimensions. Dans certaines variétés, les tubercules étaient réguliers comme grosseur; dans d'autres, ils étaient inégaux, mais pas un n'était malade. Nous avons noté les caractères de chaque touffe ainsi que leur poids, parfois considérable (jusqu'à 3kg, 800 à la touffe).

Un tubercule de semis ayant dix yeux, divisé en dix parties, a produit sur huit touffes (deux ayant été détruites au début de la végétation par les limaces) 144 tubercules pesant en tout 8kg, 355.

Quant aux semis refaits en 1913, ils ont donné non seulement des résultats équivalents, mais bien supérieurs à ceux de 1912. Nous possédons toute une collection de tubercules de semis de la grosseur moyenne ordinaire, et certaines graines ont produit une centaine de tubercules et en poids plus de 1kg, 400.

De tels résultats expérimentaux nous paraissent suffisamment probants pour nous convaincre des bons effets et de l'exactitude de notre procédé; ils montrent que l'hypothèse qui nous avait guidés était exacte. Il est donc permis de penser que les semis de graines de Pomme de terre seront faciles à faire, grâce à une méthode sûre, et qu'ils permettront de régénérer rapidement la Pomme de terre et aussi d'obtenir, par des croisements et des sélections, des variétés à grand rendement ou de qualités spéciales au point de vue alimentaire ou industriel.

BOTANIQUE. — Remarques générales sur la place et les caractères de classification des Mimusopées. Note de M. MARCEL DUBARD, présentée par M. Gaston Bonnier.

Les *Mimusopées* ont été jusqu'à présent opposées à l'ensemble des autres Sapotacées (*Palaquiées*) et caractérisées d'une manière générale par la présence à la partie dorsale de chaque lobe pétalaire de deux appendices,

entiers ou divisés, la plupart du temps aussi développés que ces lobes euxmêmes.

On peut s'étonner à juste titre qu'on ait attribué à ce caractère une telle importance, alors que certains genres de la même famille, tels que les Bumelia et les Dipholis, sont rangés par tous les botanistes dans la sous-tribu des Sidéroxylinées, quoique les pétales y présentent aussi des appendices, mais disposés latéralement.

Peut-on, d'autre part, tirer argument de caractères spéciaux bien tranchés, qui viendraient en quelque sorte souligner la constitution de la corolle, pour classer ainsi à part les *Mimusopées?* Nous n'en avons trouvé aucune et l'étude de l'ensemble des formes de ce groupe nous a, au contraire, mis en présence d'affinités extrêmement étroites avec les *Sidéroxylées* et nous a fait concevoir un parallélisme frappant des genres de ces deux groupes.

Il est donc bien naturel de faire état en première ligne pour les Mimusopées, comme pour les autres groupes de la même famille, de la constitution de l'androcée. Or celui-ci est presque constamment formé d'un cycle d'étamines fertiles épipétales et d'un cycle de staminodes foliacés alternes, étamines et staminodes étant portés sensiblement au même niveau par le tube de la corolle; c'est bien là la constitution d'un androcée de Sidéroxylée, il n'y a donc aucune raison de séparer les deux groupes.

Pour rendre plus rationnelle la classification de la famille, il devient donc nécessaire d'en baser les grandes lignes uniquement sur la composition de l'androcée de la manière suivante :

I. Androcée formé de deux séries d'étamines	fertiles	Palaquiinées
II. Androcée formé d'une série d'étamines fertiles épipétales et d'une série de staminodes alternes Sidéroxy linées	Lobes pétalaires sans appendices dorsaux	Sidéroxylées
	Lobes pétalaires avec appendices dorsaux	) Mimusopées
III. Androcée formé d'une seule série d'éta		
sans staminodes		Chrysophyllinées

Ceci posé, à quels caractères allons-nous faire appel pour le groupement et la délimitation des genres? Il devient très logique de mettre au premier plan ceux qui nous ont donné satisfaction dans la classification des Sidéroxy-lées; ils sont tirés de la position de l'ovule et de la structure de la graine. Nous rangerons donc d'un côté toutes les formes chez lesquelles le hile et le micropyle sont rapprochés (anatropie absolue) et où la cicatrice typique de la graine des Sapotacées est basilaire et de peu d'étendue (type eumi-

musopé) et, d'autre part, les formes chez lesquelles le hile et le micropyle sont assez éloignés ou occupent même les pôles opposés de la graine (hémianatropie ou atropie) et sont réunis par une cicatrice latérale allongée (type manilkaré).

Dans ce dernier type, tantôt l'ensemble de la tigelle et de la radicule (caudicule) forme un organe fortement saillant en dehors de la commissure des cotylédons, tantôt un simple organe punctiforme; il faut remarquer en outre que, si les embryons à caudicule punctiforme correspondent toujours à des graines exalbuminées, on peut trouver au contraire des Manilkarées à caudicule saillante avec ou sans albumen et que ces dernières forment transition vers les types à caudicule courte. Chez les Eumimusopées, nous n'avons pas rencontré d'exemple où la graine fût dépourvue d'albumen ou à caudicule punctiforme. De telle sorte que les caractères de l'ovule et de la graine nous permettent déjà de répartir ainsi les différents genres de Mimusopées:

Manilkarées	à caudicule allongée	graine forte- ment albu- minée	Manilkara, Muriea Lecomtedoxa, Dumoria, etc.
-	à caudicule punctifor	me	Northea, Vitellariopsis
Eumimusopées	, caudicule allongée, a		
dant	••••••••	$\it Mimusops, Labourdonnaisia$	

Les caractères les plus importants, après ceux que fournit la graine, sont tirés du type floral, chez la plupart des *Manilkarées*, le type floral est 3, le calice étant formé de deux verticilles trimères et la corolle de 6 pétales en une seule série; chez la plupart des *Eumimusopées*, il est au contraire 4, le calice comprenant deux verticilles tétramères et la corolle 8 pétales en une seule série.

Les autres caractères génériques peuvent être tirés, soit de l'androcée qui, dans quelques cas exceptionnels, peut comprendre deux verticilles fertiles (Muriea) ou au contraire se réduire à un seul cycle épipétale (Northea); soit du très faible développement des appendices pétalaires (Northea); soit de la nervation de la feuille qui, dans le seul genre Baillonella, est transversale par rapport aux costules, alors que, chez toutes les autres Mimusopées, on observe une ou plusieurs nervures descendantes entre les costules.

Quant aux caractères tirés de la forme et de la subdivision des appendices pétalaires, de la forme et de la grandeur des staminodes, du nombre des carpelles, de l'isomérie de l'ovaire avec les verticilles externes, caractères qui ont souvent été invoqués par les auteurs, ils sont tellement sujets à variation, parfois dans une espèce définie, parfois même et pour certains dans une fleur unique qu'on ne doit en user qu'avec une extrême prudence, même s'il s'agit de définir les espèces.

En résumé: 1° Le groupe de Mimusopées ne mérite nullement l'autonomie qu'on lui a conférée jusqu'ici; il doit être logiquement ramené au rang de

sous-tribu à cause de son étroit parallélisme avec les Sidéroxylées.

2º Les caractères dominants sur lesquels on doit baser les grandes lignes de leur classification sont fournis par l'ovule et la graine comme chez les Sidéroxylées.

3° Des caractères génériques importants peuvent être tirés des variations du type floral, de l'androcée, du degré de développement des appendices

pétalaires.

4º Les caractères résultant de la forme des appendices et des staminodes, du nombre des carpelles sont d'une importance très discutable et peuvent tout au plus servir à définir les espèces.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — Symbiose et tubérisation chez la Pomme de terre. Note de M. J. Magrou, présentée par M. E. Roux.

Le cycle évolutif de la Pomme de terre (Solanum tuberosum) comporte la succession de deux phases distinctes: une phase juvénile, où la plante développe des tiges feuillées à croissance normale; une phase adulte, caractérisée par la tubérisation des bourgeons. Noël Bernard avait été conduit depuis longtemps à considérer comme une cause générale de tubérisation la présence, dans certains tissus des plantes, de champignons symbiotiques. L'hypothèse, démontrée expérimentalement dans le cas des Orchidées, et hautement vraisemblable pour beaucoup d'autres plantes à tubercules, s'est trouvée malaisée à vérifier dans le cas de la Pomme de terre. Après une patiente étude, Noël Bernard avait reconnu que la symbiose avec des champignons de mycorhizes faisait défaut chez la Pomme de terre cultivée; il en avait déduit que la plante avait dû être normalement infestée à une époque antérieure à sa domestication, mais que sa mise en culture et sa transplantation constante dans des terrains nouveaux avaient eu pour effet de la

priver de son commensal habituel ('). Ce n'était donc point chez le Solanum tuberosum cultivé, mais bien chez ses ancêtres sauvages, et plus généralement chez les Solanum sauvages vivaces qu'il fallait rechercher le champignon endophyte prévu par l'hypothèse.

La découverte de mycorhizes parfaitement caractérisées chez le Solanum dulcamara (2) et chez le Solanum maglia (3) plante tubérifère sauvage très voisine de Solanum tuberosum, a confirmé cette manière de voir. Partant de ces données, je me suis proposé de restituer à la Pomme de terre son ancien commensal, et d'étudier l'influence de ce champignon sur le développement de la plante.

Des graines de Solanum tuberosum, appartenant pour la plupart à la variété Jaune d'or de Norvège, ont été semées dans un sol prélevé à la campagne, dans une lande inculte, au pied de Solanum dulcamara chez lesquels l'existence de mycorhizes avait été préalablement constatée. Dans ce sol argileux pauvre, non additionné d'engrais, le développement s'est fait avec lenteur, et les plantes sont long temps demeurées naines. L'examen histologique de plusieurs plantules prélevées peu de temps après le déploiement des cotylédons a montré un envahissement des racines par un champignon identique à celui qui infeste normalement la Douce-amère, localisé comme lui dans l'assise moyenne de l'écorce, et revêtant toutes les formes caractéristiques des champignons de mycorhizes.

Les plantes ainsi exposées à la pénétration de l'endophyte ont évolué par la suite selon deux types distincts: chez les unes, la totalité ou une partie des rameaux secondaires nés à la base de la tige principale se sont développés en tiges aériennes feuillées; dans certains cas, quelques-unes de ces ramifications ont aussi donné naissance à de longs stolons souterrains, toujours dépourvus de tubercules. Les autres plantes ont au contraire développé leurs rameaux secondaires en courts stolons rensiés en tubercules en arrière du bourgeon terminal. L'examen de coupes en série, pratiquées dans la totalité des racines chez des pieds de l'un et de l'autre type, a montré que chacun des deux modes de végétation correspondait à une réaction

<sup>(1)</sup> Noël Bernard, L'origine de la Pomme de terre (Bull. de la Soc. académique d'Agriculture de Poitiers, 1909).

<sup>(2)</sup> Noël Bernard, Les mycorhizes des Solanum (Annales des Sc. nat.: Bot., 9<sup>e</sup> série, 1911, p. 235).

<sup>(3)</sup> M<sup>me</sup> Noël Bernard et Magrou, Sur les mycorhizes des Pommes de terre sauvages (Ibid., p. 252).

différente de la plante vis-à-vis du microorganisme envahisseur. Chez les plantes tubérisées, les racines sont largement envahies par le champignon, qui revêt les divers aspects caractéristiques des endophytes : pelotons mycéliens, arbuscules, sporangioles; ces derniers éléments, d'apparition plus tardive, proviennent de la digestion intra-cellulaire des arbuscules, mais dans les cellules même où ils prédominent, les tubes mycéliens principaux restent bien vivants, à structure protoplasmique réticulée nettement visible: dans de pareils cas, une symbiose manifeste s'est établie entre le microorganisme et son hôte. Par contre, chez les plantes dépourvues de tubercules, on trouve bien çà et là dans les racines des plages infestées, mais ces plages sont rares et peu étendues, et toujours formées d'autre part de champignons dégénérés en totalité; les hyphes sont surcolorables, rétractés, vidés de leur contenu protoplasmique; les arbuscules font défaut, les sporangioles manquent ou sont de petite taille. Ces Pommes de terre sans tubercules apparaissent en un mot comme des plantes douées d'une immunité précoce, qui ont détruit le champignon dès sa pénétration, sans lui laisser le temps de développer les organes caractéristiques de la symbiose. Il s'agit là, en d'autres termes, de plantes guéries de l'infection qui leur avait été inoculée.

L'étude histologique des racines, sur laquelle se fondent ces constatations, pratiquée comme il est dit plus haut sur des coupes en série, a porté sur onze plantes, prélevées parmi celles qui survivaient encore plusieurs mois après le semis. Sur ces onze pieds, six étaient tubérisés, les cinq autres dépourvus de tubercules. Les plantes ainsi étudiées se répartissent en plusieurs lots, de la manière suivante :

•	Durée de l'expérience.	Nombre total de plantes.	Plantes tubérisées.	Plantes sans tubercules.
i <sup>er</sup> lot	2 mai-8 octobre 1912	3	2	1
1 ( Ire série.	6 mars-22 juillet 1913	3	1	2
2º lot. 1re série. 2º série.	6 mars-8 août 1913	2	I	_ 1
3e lot	22 mars-4 octobre 1913	3	2	1

Dans les conditions de l'expérience, et toutes choses égales d'ailleurs, la tubérisation de la Pomme de terre s'est donc produite seulement dans les cas où la plante s'est adaptée à la symbiose avec l'endophyte spécifique. Cette constatation n'implique pas que la symbiose soit le seul facteur capable d'entraîner la tubérisation; des conditions artificielles équivalentes, telles que la haute concentration des milieux nutritifs, ou encore l'action indi-

recte de microorganismes autres que l'endophyte, sont sans doute réalisées empiriquement par les agriculteurs qui propagent la Pomme de terre par voie de semis. Les faits exposés ci-dessus indiquent tout au moins que, dans des sols pauvres, comparables aux milieux de culture que les plantes rencontrent communément dans la nature, la symbiose peut exercer une influence décisive sur la formation des tubercules. Ils confirment par là, dans le cas particulier de la Pomme de terre, les vues générales de Noël Bernard sur la symbiose et l'évolution.

BIOLOGIE. — Étude expérimentale d'un instinct. Note de M. ÉTIENNE RABAUD, présentée par M. Y. Delage.

Les relations qui existent entre les influences externes et le comportement des organismes ne sont guère connues que dans la mesure où il s'agit d'attractions et de répulsions simples. J'ai tenté d'examiner ces relations dans le cas un peu plus compliqué d'un animal qui change d'habitat au cours de sa vie larvaire. Comme matériel d'expériences, j'ai choisi une chenille de Microlépidoptère, Myelois cribrella Hb. qui vit à l'intérieur des capitules de chardons pendant sa période de croissance et passe dans les tiges de la même plante une fois parvenue à l'état de maturité larvaire. La période qui s'écoule entre la fin de la croissance et la nymphose est assez longue pour permettre les manipulations variées.

La question était de rechercher le déterminisme du passage du capitule à la tige.

Le premier temps du comportement réside dans l'abandon du capitule à la fin de la croissance. Des essais multipliés, dont on trouvera le détail dans le Mémoire in extenso ('), ont montré que cet abandon résulte d'une véritable influence répulsive exercée par la plante nourricière sur la chenille. Ce phénomène n'est pas spécial à M. cribrella; on l'observe assez fréquemment chez d'autres larves d'insectes, et il a parfois pour conséquence l'installation de la larve dans une situation exactement équivalente à celle qu'elle aurait pu occuper sur la plante nourricière elle-même.

Si l'abandon du capitule est bien l'effet de l'influence exercée par la plante nourricière, il s'ensuit nécessairement que la tige dans laquelle va pénétrer la chenille ne constitue pas, pour elle, une nourriture. Et en effet,

<sup>(1)</sup> Dans le Bulletin scientifique de la France et de la Belgique.

les tentatives d'élevage avec des fragments de tige ont complètement échoué; les chenilles finissent bien par manger ces fragments, si elles n'ont pas d'autre aliment, mais elles ne grandissent pas et meurent toutes, soit d'inanition, soit envahies par des Entomophtorées. La répulsion est bien spécifique aux tissus nourriciers et elle implique une différence entre l'état générale de la chenille en voie de croissance et celui de la chenille mûre.

Si ce changement d'état entraîne l'abandon du capitule, suffit-il à expliquer la pénétration dans la tige? Il faudrait pour cela que la répulsion d'un côté correspondît à une attraction de l'autre. Or la tige de chardon n'attire certainement pas la chenille : celle-ci pénètre dans une tige quelconque, saule, ronce, liège, etc. Les conditions de sécheresse ou d'humidité de la tige ou du milieu n'exercent pas davantage une influence appréciable.

Seules, les variations de l'éclairement peuvent apporter une modification dans le comportement. Si les chenilles rencontrent une tige au moment où elles atteignent leur maturité, elles pénètrent dans cette tige, quelles que soient les conditions extérieures : le comportement donne alors l'illusion d'un comportement fatal, en dehors des contingences, comme si l'animal était conduit par une force supra-sensible. Mais si, une fois les chenilles mûres, on les tient éloignées de toute tige pendant 5 à 6 jours, elles n'y pénétreront plus désormais que dans des conditions très déterminées : placées à l'obscurité, en présence d'une tige, elles se promèneront dessus ou tisseront une toile à son contact, elles ne pénétreront pas; transportées en pleine lumière, elles ne tarderont pas, au contraire, à perforer les tissus de la tige et à s'y enfoncer. Les quelques jours passés hors des capitules et loin des tiges ont donc suffi pour transformer les chenilles, de telle sorte que la présence d'une tige en milieu obscur ne détermine plus la pénétration; elles ne sont plus adaptées aux conditions anciennes. Le retour à la lumière, en présence d'une tige, paraît alors réaliser, pour ces chenilles, des conditions analogues aux conditions originelles qui ont déterminé la première pénétration.

L'expérience, d'ailleurs, ne réussit que si l'on a soin de prendre des chenilles n'ayant pas encore effectué une première pénétration : celle-ci semble, en effet, faciliter la seconde, en dépit du changement des conditions extérieures. Cependant, trois ou quatre extractions successives d'une tige entraînent, pour les chenilles, une sorte de fatigue et elles ne pénètrent une quatrième ou cinquième fois que sous l'influence de la lumière.

De toutes façons, cette dernière influence ne fait guère doute et son rôle dans la pénétration dans les tiges paraît important. Il convenait toutefois

de mettre cette influence en évidence par un autre procédé. A cet effet, j'ai introduit des chenilles dans des tubes étroits, dont une moitié était revêtue de papier noir, l'autre moitié demeurant transparente. Les tubes étant disposés de telle sorte que le segment noir soit inférieur, je les place à l'obscurité: les chenilles ayant, comme beaucoup d'insectes, une tendance à monter, gagnent la partie transparente et s'y installent, la tête en haut. Si je les transporte alors à la lumière, elles descendent à reculons, plus ou moins vite; quelques-unes remontent deux ou trois fois, puis se retournent, la tête en bas, s'enfoncent dans le segment obscur et y demeurent tant que dure l'exposition à la lumière.

L'influence répulsive de la lumière est ainsi bien établie. Ellle ne suffit cependant pas pour expliquer la pénétration dans les tiges; elle n'en est qu'une condition, et il ne fait point doute que, suivant les organismes, la même influence externe provoque des résultats différents. Et, en effet, une autre chenille, Homæosoma nimbella, qui habite aussi les capitules de chardon, s'enfonce, une fois mûre, sous les couches superficielles du sol et y file un cocon. Or, si l'on examine en détail la manière dont l'une et l'autre rongent les capitules, on constate que la Myeloïs cribrella pénètre dans le réceptacle à travers les bractées et creuse une galerie hélicoïdale, tandis que Homæosoma nimbella pénètre par les fleurons et mange en creusant tout autour d'elle. La première est donc une larve franchement mineuse : elle mine les capitules, puis elle mine les tiges.

Tels sont les faits et les conclusions qui en découlent. Sans insister davantage, ni sur la manière dont s'explique la genèse de la vie mineuse dans ce cas particulier, ni sur le rapprochement avec diverses larves parasites qui changent d'habitat au cours de la vie larvaire, il me suffit de faire ressortir comment, en s'attachant à connaître les liaisons de l'organisme et du milieu, on parvient à comprendre peu à peu les phénomènes qui paraissent le plus inaccessibles à la recherche positive.

EMBRYOGÉNIE. — La Parthénogenèse rudimentaire chez le Faisan doré (Phasianus pictus L.). Note de M. Lécaillon, présentée par M. Henneguy.

Ayant eu l'occasion d'examiner, en 1912 et en 1913, au Jardin zoologique de Toulouse, des œufs non fécondés de Faisan doré, j'ai recherché s'il se produit, dans cette espèce, des phénomènes de parthénogenèse naturelle rudimentaire analogues à ceux que j'ai décrits antérieurement chez la Poule.

Les œufs que j'ai étudiés en 1912 provenaient d'une femelle de Faisan qui habitait avec un mâle, mais qui pondait néanmoins tantôt des œufs fécondés, tantôt des œufs non fécondés. Ceux que j'ai observés en 1913 provenaient de la même femelle qui, par suite de la mort du Faisan mâle, vivait seule depuis environ 6 mois.

En ce qui concerne l'aspect extérieur du germe de l'œuf pondu depuis peu de temps, j'ai pu constater que chez le Faisan doré, comme chez la Poule, la cicatricule se subdivise nettement en une région compacte plus ou moins centrale, à contour irrégulièrement arrondi, de couleur blanche, et une région périphérique aréolée. Si l'on compare les dimensions de cette cicatricule avec celles du germe considéré dans l'œuf fécondé nouvellement pondu, on reconnaît facilement qu'elles sont beaucoup plus petites. Ce fait est dû à ce que dans l'œuf fécondé la cicatricule s'étend notablement à la surface du jaune pendant que l'œuf chemine dans l'oviducte, tandis que le germe de l'œuf non fécondé n'augmente pas d'étendue. C'est encore ce qui se produit aussi chez la Poule.

L'étude des coupes pratiquées dans la cicatricule de l'œuf non fécondé de Faisan doré permet de comprendre la nature exacte des transformations qui se produisent dans le germe depuis le moment où l'œuf quitte l'ovaire jusqu'à celui où il est pondu.

Elle montre que la partie compacte de la cicatricule est constituée par de nombreux blastomères (le nombre exact ne peut être facilement reconnu) ayant des dimensions fort variables et disposés en une masse lenticulaire. On trouve jusqu'à 5 ou 6 assises de blastomères dans la partie la plus épaisse de celle-ci, tandis que sur le bord il n'en reste qu'une seule assise.

La région aréolée ou périphérique de la cicatricule est constituée par une masse non segmentée, creusée de très nombreuses vacuoles de forme ovoïde ou sphérique et de dimensions très variables.

L'étude de la structure histologique des blastomères montre que chacun de ceux-ci est constitué par une masse cytoplasmique renfermant un plus ou moins grand nombre de granulations deutoplasmiques et un noyau normalement constitué. Ces blastomères représentent donc bien des cellules de segmentation et non pas des fragments non cellulaires résultant d'une décomposition du germe de l'œuf. Mais ici encore, comme chez la Poule, il est indispensable d'étudier des œufs pondus depuis très peu de temps, si l'on veut constater la présence de noyaux dans les blastomères. Je n'ai pu me procurer d'œufs de Faisan au moment même où ils étaient pondus, de sorte que je n'ai pu étudier les figures de division qui, comme chez la Poule, ne se trouvent plus dans les œufs pondus depuis plusieurs heures.

La dégénérescence des blastomères est caractérisée, comme chez la Poule, par une hypertrophie fréquente des noyaux. Ceux-ci se subdivisent ensuite très souvent, par bourgeonnement, en de nombreux noyaux-filles de taille très inégale.

La vacuolisation de la partie de la cicatricule qui ne se segmente pas se produit aussi suivant le même processus que j'ai fait connaître chez la Poule.

Lorsque leur noyau est disparu complètement par dégénérescence, les blastomères peuvent conserver longtemps encore leur contour très net et leurs granulations deutoplasmiques. La dégénérescence du corps cellulaire est donc ici moins rapide que celle du noyau.

Des faits qui précèdent il résulte que chez le Faisan doré, comme chez la Poule, il se produit, däns l'œuf non fécondé, un rudiment de développement parthénogénésique. Ici encore, l'absence de pénétration d'un spermatozoïde dans l'œuf entraîne une dégénérescence précoce des cellules de segmentation qui prennent naissance pendant que l'œuf traverse l'oviducte. Néanmoins il est permis de conclure que ces faits viennent à l'appui de l'opinion suivant laquelle l'œuf non fécondé a une tendance à évoluer plus ou moins loin dans le sens même où il évolue lorsqu'il a été fécondé.

HISTOLOGIE. — Sur le chondriome du corps de Malpighi de l'æsophage; signification des filaments de Herxheimer. Note de MM. Max Kollmann et Louis Papin, présentée par M. Edmond Perrier.

La découverte du chondriome du corps de Malpighi est de date récente. Regaud et Favre (¹) ont considéré comme tel les filaments décrits depuis-longtemps par Herxheimer dans l'épiderme et ont en même temps admis que ces filaments sont en continuité avec les fibrilles épidermiques dont ils représentent l'état initial.

Antérieurement d'ailleurs, Schridde (2) avait déjà observé cette continuité dans des préparations fixées par une méthode assez analogue à celle qui sert à Regaud à mettre en évidence les mitochondries. Ce dernier auteur (3) enfin a complété ses premières observations en montrant que le chondriome du corps de Malpighi se présente suivant les cas sous des aspects variables, tantôt sous forme granuleuse, tantôt sous forme de chondriocontes très typiques.

Pourtant, Firket (4), qui a vu dans l'épiderme des oiseaux les fibrilles se former aux

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 28 février 1910.

<sup>(2)</sup> Anat. Hefte, Bd. 85-86, 1905.

<sup>(3)</sup> C. R. Soc. Biologie, t. LXXII, 1912.

<sup>(4)</sup> Anat. Anz., nos 20-21, 1911.

dépens des mitochondries, a trouvé dans l'épiderme humain des bâtonnets peu allongés qu'il considère comme des mitochondries, mélangés dans les mêmes cellules à des filaments de Herxheimer; il conclut donc que ces dernières formations ne sont pas de nature chondriomale; Branca (1) enfin est également du même avis.

L'étude du revêtement corné épithélial œsophagien du bœuf et du cobaye nous a permis d'y retrouver un chondriome bien développé et de confirmer les vues de Regaud au sujet des filaments de Herxheimer.

Des fragments de muqueuse œsophagienne de bœuf ont été fixés au bichromate-formol de Regaud et colorés par l'hématoxyline au fer. Après une imprégnation de plus de deux mois, coloration énergique et différenciation très poussée, on constate la présence, dans les cellules de la couche germinative et les deux ou trois assises qui la recouvrent, de filaments contournés en spirale serrée, qui sont évidemment des filaments de Herxheimer. Ils sont très nombreux, et les préparations ne deviennent claires qu'après une différenciation très avancée. Comme Regaud et Schridde, nous les avons vu parfois passer d'une cellule à l'autre. Il est donc probable que ces filaments spiralés sont l'origine des ponts intercellulaires.

Nous admettrons qu'ils sont de nature mitochondriale. Les méthodes spécifiques sont les seules qui les mettent bien en évidence. D'autre part, dans certaines conditions, ils prennent une apparence qui rappelle bien davantage la forme classique des mitochondries. Dans certaines pièces, ils sont beaucoup moins enroulés, simplement flexueux; de plus, après une imprégnation moins prolongée et une énergique différenciation, ils se colorent inégalement dans leur longueur. Les cellules semblent alors bourrées de mitochondries en bâtonnets, disposées en files plus ou moins longues. Ça et là, on aperçoit des fragments plus allongés, flexueux, en quelque sorte témoins de la disposition véritable.

Enfin dans les cellules superficielles du corps muqueux, les filaments se fragmentent et se transforment réellement en mitochondries granuleuses qui persistent jusque dans les assises superficielles, très peu kératinisées, d'ailleurs, chez le bœuf.

L'épithélium œsophagien du cobaye ne renferme jamais, d'après nos observations, que des mitochondries granuleuses ou en bâtonnet. Jamais nous n'avons vu de filaments de Herxheimer (méthodes de Regaud et de Benda). Vers la périphérie, ces mitochondries se raréfient progressivement et disparaissent en même temps que la cellule se kératinise. Il n'existe

<sup>(1)</sup> Journ. Anat. et Physiol., no 6, 1911.

pas ici de ponts intercellulaires, mais seulement des rangées de granules qui séparent les cellules adjacentes. Ces granules se colorent comme les mitochondries.

En résumé, les cellules du corps muqueux de l'œsophage (bœuf, cobaye) renferment un chondriome bien développé qui, suivant les espèces, peut présenter des apparences variables, réalisées dans certains cas dans la peau humaine (Regaud); enfin les filaments de Herxheimer font partie du chondriome.

HISTOLOGIE. — La glande endocrine de l'intestin chez l'homme, Note de M. P. Masson, présentée par M. E. Roux.

Les cellules de l'épithélium intestinal ont fait l'objet de nombreux travaux. Outre les cellules à plateau, les cellules à mucus et les cellules de Paneth, divers auteurs ont décrit des éléments glandulaires à cytoplasme granuleux.

Kultschitzky le premier (1897) mentionna ces cellules dans la muqueuse intestinale du chien. Schmidt les retrouva chez l'homme (1905), Ciaccio les étudia chez le cobaye et le chien (1906, 1907).

On leur attribue un rôle dans la digestion et l'absorption. Ciaccio, en raison de leur coloration jaune par le bichromate de potasse, les considère comme adrénalinogènes et les nomme entérochromaffines.

Examinant deux tumeurs siégeant à la pointe de l'appendice et opérées par M. le professeur agrégé Gosset, nous avons été frappé par ce fait que ces néoplasmes, à localisation sous-muqueuse, offraient, malgré leur allure infiltrante, une structure analogue à celle des glandes vasculaires sanguines.

Leurs cellules étaient groupées en travées plus ou moins épaisses, limitées par un étui conjonctivo-vasculaire. Leur cytoplasme était bourré de granulations très fines et de vacuoles régulières. Les plus voisines du stroma s'allongeaient perpendiculairement à lui, leur noyau émigrait vers la profondeur et des grains de sécrétion s'accumulaient dans leur région basale.

Cette orientation endocrine, très caractérisée, nous incita à chercher dans l'intestin la glande à sécrétion interne, point de départ de nos tumeurs.

Nous pensâmes de suite aux cellules entérochromaffines; leurs grains

occupent une situation basale et ont des dimensions analogues à ceux de nos cellules tumorales.

Malheureusement, après la fixation au formol picrique de Bouin, la chromaffinité disparaît; ceci est aussi vrai pour la médullaire surrénale que pour les cellules granuleuses de l'intestin. Les cellules de nos tumeurs restèrent incolores.

Nous traitâmes alors nos coupes par l'imprégnation argentique telle que nous l'avons appliquée aux granulations pigmentaires : bain d'argent ammoniacal (formule de Fontana) pendant 48 heures, suivi du virage.

Les granulations de nos tumeurs noircirent et nous eûmes la satisfaction de voir se dessiner en noir intense une foule de cellules incluses dans des muqueuses intestinales normales prises comme témoins. Grâce à cette réaction, qui réunissait nos tumeurs à un groupe cellulaire normal de l'intestin, nous avons pu faire de celui-ci une étude d'ensemble dont voici les résultats:

Les cellules argentaffines de l'intestin humain correspondent aux cellules entérochromaffines de Giaccio. Si nous rejetons cette dernière dénomination, c'est parce qu'elle prête à confusion. La chromaffinité est la réaction microchimique de l'adrénaline. Or cette substance, caractéristique des paraganglions, n'a aucune affinité pour l'argent dans les conditions de nos expériences. Les grains de nos cellules intestinales, au contraire, fixent ce métal comme les pigments. Il y a donc lieu d'attribuer à ces cellules une signification particulière que des études en cours nous permettront peutêtre d'élucider.

Les cellules argentaffines sont toujours situées dans le plan épithélial de l'intestin: On les trouve dans toute l'étendue de la muqueuse intestinale. Elles sont nettement plus abondantes dans les glandes de Lieberkühn, où on les voit même entre les cellules de Paneth, que dans les villosités. Toujours elles sont éparpillées entre les cellules ordinaires. Exceptionnellement, on en rencontre deux au contact l'une de l'autre.

Leur forme est variable. Les unes sont prismatiques et s'étendent de la lumière intestinale à la basale. Leur membrane superficielle est étroite et pourvue d'un plateau strié rudimentaire ou, plus rarement, creusée d'un calice muqueux mal dessiné. Leur noyau occupe une situation moyenne. Entre lui et la basale et là seulement s'accumulent les grains argentaffines. Ces cellules sont bipolaires, orientées à la fois vers le conjonctif et vers la lumière intestinale.

Les autres ont perdu tout rapport avec la surface. Moins hautes que les éléments voisins, elles sont enfouies dans la profondeur de l'épithélium, au contact de la basale. Leur noyau est aussi voisin que possible de la région superficielle. Entre lui et la membrane profonde, on voit un amas de grains argentés centrés par un espace clair où gît le centrosome.

Ainsi se trouve définie la polarité purement endocrine de la cellule.

Notre cellule argentaffine naît d'une cellule cylindrique d'aspect banal située le plus souvent au voisinage de la zone fertile de la glande. Si elle conserve des rapports avec la surface, on ne la distingue des autres que par l'étroitesse de sa région apicale et les grains caractéristiques de sa base.

La cellule profonde naît par clivage transversal ou oblique d'une cellule cylindrique, jamais d'une karyokinèse. Le noyau de la cellule se fissure et se coupe en deux, puis la cloison séparatrice partage l'élément perpendiculairement à son axe. Des deux cellules filles, l'une reste superficielle, l'autre profonde. La première conserve ses caractères de cellule intestinale à plateau ou caliciforme, la seconde accapare les grains déjà formés ou en forme d'autres et s'oriente exclusivement vers le conjonctif.

Les cellules argentaffines glissent vers la pointe des villosités, comme les autres. Elles se raréfient peu à peu dans ce cheminement comme si elles étaient utilisées. On voit leurs grains s'écarter, leur cytoplasme se creuser de vacuoles peu nombreuses, mais assez grosses. Nous n'avons pu constater les phases ultimes de leur disparition qui paraît précédée d'une disparition complète de leurs grains.

Par leur ensemble, ces cellules constituent une glande diffuse répartie dans tous les points où l'on rencontre de l'épithélium intestinal. Nous les avons retrouvées même dans les îlots intestinaux de l'estomac.

L'origine endodermique de cette glande, le renversement de polarité qui la caractérise, en font une formation homologue des îlots pancréatiques de Langerhans.

Son rôle physiologique est inconnu. En pathologie, on doit lui rattacher certains néoplasmes très particuliers de l'intestin et surtout de l'appendice qu'on qualifiait de carcinomes atypiques à petites cellules ou qu'on rattachait à des îlots pancréatiques aberrants, faute de connaître leur souche originelle.

PHYSIOLOGIE. — Sur le sucre du plasma sanguin. Note (†) de M. H. BIERRY et M<sup>ile</sup> Lucie Fandard, présentée par M. Dastre.

Nous avons précédemment montré que, chez divers animaux, le niveau glycémique varie dans le même sens que le niveau thermométrique. On trouve

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 29 décembre 1913.

par exemple de 1<sup>g</sup>, 80 à 2<sup>g</sup>, 40 pour 1000 de sucre libre dans le sang artériel des Oiseaux, qui ont une température centrale élevée (42°-42°, 2); de 1<sup>g</sup> à 1<sup>g</sup>, 60 chez le Chien, dont la température centrale est inférieure (39°, 2); et de 0<sup>g</sup>, 80 à 1<sup>g</sup> seulement chez le Cheval, dont la température est encore plus basse (37°, 7).

Nous avons également montré que la comparaison entre le sucre libre et le sucre engagé en combinaison existant dans le sang de ces divers animaux présentait un intérêt physiologique: le sucre combiné est, en effet, inférieur en quantité au sucre libre, chez le Poulet; il atteint une teneur voisine de celle du sucre libre chez le Chien; enfin, dans le sang du Cheval, sa teneur est plus élevée que celle du sucre libre (¹).

Comme le plasma sanguin renferme, d'après nos recherches, la plus grande partie du sucre libre et du sucre engagé en combinaison, comme il est le véritable « milieu intérieur » dans lequel vivent tous nos organes, nous avons été amenés à doser les matières sucrées, non plus dans le sang total, mais dans le plasma artériel et dans le plasma veineux.

Les prises de sang ont été faites à la carotide et à la jugulaire externe chez le Chien et le Cheval. L'écoulement était réglé de telle sorte qu'on recueillait dans le même temps une quantité égale de sang artériel et de sang veineux. Chez le Chien, quelques prises furent faites simultanément à l'artère et à la veine fémorale du même membre. Pour les Oiseaux (Poulets), l'artère carotide était mise à nu, et le sang recueilli était mélangé lentement avec du fluorure de sodium en poudre, pour empêcher la coagulation et la glycolyse (3s de NaF pour 1000° de sang). Immédiatement après la prise, le sang était centrifugé, puis le plasma était décanté à l'aide d'un siphon.

Dosage des matières sucrées du plasma. — On utilise 25cm² ou 50cm³ de plasma pour doser le sucre libre; un même volume de plasma, additionné de SO¹H² ou de HCl, puis porté à l'autoclave à 120°, est utilisé pour le dosage du sucre total (les temps de chauffe et les doses d'acides varient avec les plasmas des divers animaux; on trouve exactement la même quantité de sucre total en employant pour l'hydrolyse SO⁴H² ou HCl). La différence entre les deux quantités trouvées donne le poids du sucre réducteur qui provient des combinaisons hydrocarbonées. La précipitation des protéiques a été obtenue par la technique Bierry-Portier; le dosage du sucre a été effectué par la méthode Gab. Bertrand.

<sup>(1)</sup> Chez le Poulet, le taux du sucre combiné sanguin reste en valeur absolue supérieur au taux du sucre combiné trouvé chez le Chien. Des recherches de l'un de nous (L. Fandard), il ressort que le sucre combiné peut atteindre dans le sang de divers animaux : Batraciens, Poissons, Mollusques, une teneur beaucoup plus élevée, en valeur absolue, que chez l'Oiseau.

Teneur en sucre libre et en sucre combiné. — Voici les résultats de quelques-unes de nos expériences :

nos experiences.	Plasma artéi	riel pour 1000cm³.	Plasma veineux pour 1000cm3		
	Sucre libre.	Sucre combiné.	Sucre libre.	Sucre combiné.	
Cheval I (1)	o,82	1,80	0,67	ı, 88	
» IV	•	1,46	0,90	г,55	
» V	0,82	1,57	0,75	1,70	
Poulets (expérience II)	2,05	1,73	-	_	
» ( » IV)	2,56	ı,63	***	-	
Chien I	ı,45	1,18	-	-	
» II	1,33	1,3о	-	-	
» VI	т,85	1,05	1,55	1,08	
» VII	2,06	0,95	$_{ m f}$ , $85$	ι,ι5	

Tous ces animaux, sauf les deux derniers, ont été saignés sans anesthésie. Les Chiens VI et VII ont dû être anesthésiés, ce qui a déterminé de l'hyperglycémie. Le plasma veineux est plus riche en sucre combiné que le plasma artériel correspondant.

Nature du sucre réducteur obtenu par hydrolyse du sérum. — Nous avons constaté que dans le sang total, dans le plasma, dans le sérum, on rencontre des substances génératrices d'un sucre réducteur, dont la présence ne peut être manifestée qu'après rupture de la liaison qui dissimule sa fonction aldéhydique. Afin de déterminer la nature de ce sucre, des échantillons de sang de Chien, de Cheval et d'Oiseau ont été recueillis aseptiquement et soumis à la glycolyse (dans ces conditions, comme nous l'avons montré, le sucre libre disparaît, mais les diverses combinaisons sucrées restent inattaquées). Après glycolyse, le sérum est séparé et soumis à l'hydrolyse sulfurique à l'autoclave à 120°. Dans la liqueur sérique refroidie, on élimine SO4H2 par la baryte, on filtre et, dans le filtrat, on précipite les protéiques par le nitrate ou l'acétate mercurique. Les liquides limpides sont ensuite concentrés dans le vide après élimination du mercure, puis étudiés au point de vue optique (2) et réducteur, et enfin soumis à l'action de la phénylhydrazine. Des épuisements à l'alcool absolu ont été faits de façon à obtenir la matière sucrée en liqueur alcoolique dans laquelle on effectuait des précipitations fractionnées par l'éther. L'épreuve de la fermentation alcoolique a été faite également. De ces divers essais, nous

<sup>(1)</sup> Nous remercions M. Delmer, de l'École vétérinaire d'Alfort, qui a bien voulu nous procurer le sang de cheval.

<sup>(2)</sup> Il se forme pendant la glycolyse des substances lévogyres sur lesquelles nous reviendrons.

pouvons conclure que le sucre réducteur prenant ainsi naissance est le d-glucose. Il est possible qu'on puisse aussi trouver un peu de glucosamine; toutefois les dosages effectués dans nos liqueurs par la méthode de van Slyke montrent que la proportion de cette amino-hexose de peut être supérieure au dixième du sucre réducteur.

SPECTROCHIMIE BIOLOGIQUE. — Détermination photographique des spectres de fluorescence des pigments chlorophylliens. Note (') de M. Ch. Dhéré, présentée par M. A. Dastre.

Il ne sera question ici que des pigments naturels: chlorophylles  $\alpha$  et  $\beta$ , carotine et xanthophylles (de Taxus baccata), examinés en solution dans l'éther éthylique anhydre.

La fluorescence était provoquée par la lumière d'une puissante lampe à arc dont les rayons de longueurs d'onde supérieures à λ470<sup>μμ</sup> étaient absorbés par des filtres appropriés. La lumière émise par fluorescence était recueillie dans une direction perpendiculaire à celle du faisceau excitateur. Les photographies spectrales ont été obtenues au moyen d'un spectrographe de grande luminosité, à deux prismes en flint, dont la fente était réglée, d'une façon invariable, à la largeur de o<sup>mm</sup>, o8 (²).

Les divers spectres d'absorption et de fluorescence que montre la figure 1 ont tous été fournis par une même solution de chlorophylle α plus ou moins diluée. Les spectres 3, 4 et 5 correspondent à des temps de pose progressivement croissants. Il en est de même des spectres 8, 9 et 10. Mais, pour la première série, la solution, extrêmement étendue, était presque incolore, tandis que, pour la seconde série, elle était nettement colorée en bleu. En comparant les positions des bandes de fluorescence à celles des bandes d'absorption (qui sont obtenues, d'ailleurs, avec d'autres dilutions), on constate que, tant qu'il s'agit de bandes peu larges (les radiations bordantes présentant, par exemple, une différence de λ de 15<sup>μμ</sup> à 25<sup>μμ</sup>) les axes des deux genres de bandes coïncident sensiblement, l'axe de la bande de fluorescence

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 29 décembre 1913.

<sup>(2)</sup> Nous décrirons ailleurs en détail le dispositif utilisé. Pour indiquer combien il était avantageux, qu'il nous suffise de dire que, toutes les conditions restant les mêmes, nous obtenions une bonne photographie du spectre de fluorescence de la chlorophylle α (en solution de concentration particulièrement favorable) en posant 5 secondes seulement.

étant à peine décalé vers l'infra-rouge par rapport à l'axe de la bande d'absorption correspondante. Ainsi l'axe de la bande d'absorption étant  $\lambda\,661^{\mu\mu},0$ , l'axe de la bande de fluorescence se trouve être  $\lambda\,662^{\mu\mu},0$  ou  $\lambda\,662^{\mu\mu},5$ . Quand la bande de fluorescence augmente de largeur, son axe se déplace vers l'infra-rouge. Ainsi les radiations extrêmes du spectre 10  $(fig.\ 1)$  sont  $\lambda\,686^{\mu\mu}$  et  $\lambda\,642^{\mu\mu}$ ; l'axe est donc  $\lambda\,664^{\mu\mu}$ . La série des spectres

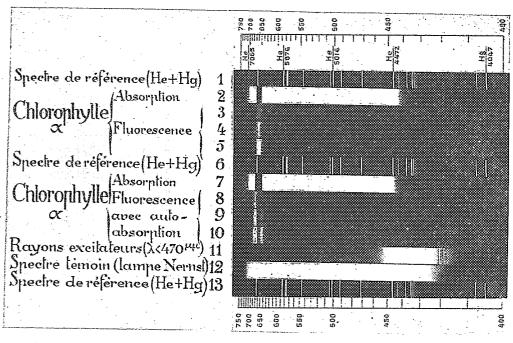


Fig. 1.

8, 9 et 10 où l'absorption se produit au sein même de la liqueur dont la fluorescence est excitée (auto-absorption) permet de bien se rendre compte de l'écart des axes et surtout de l'écart des maxima de fluorescence et d'absorption. L'aspect de ces spectres tient à ce que le maximum de la bande de fluorescence tombe sur le bord le moins réfrangible de la bande d'absorption. Aussi en résulte-t-il un très léger déplacement apparent vers l'ultraviolet de l'axe de la bande d'absorption.

En opérant avec une liqueur suffisamment diluée, on observe que la chlorophylle  $\beta$ , comme la chlorophylle  $\alpha$ , ne présente qu'une seule bande de fluorescence, mais plus décalée vers l'infra-rouge par rapport à la bande d'absorption correspondante. Ainsi, pour des bandes de largeur moyenne,

l'axe de la bande d'absorption étant  $\lambda 642^{\mu\mu}$ , 5, l'axe de la bande de fluorescence se trouve être  $\lambda 648^{\mu\mu}$ , 0. La figure 2 montre divers spectres d'absorption et de fluorescence d'une même solution de chlorophylles  $\alpha$  et  $\beta$  mélangées, la proportion de chlorophylle  $\beta$  étant notablement supérieure à celle que contient la chlorophylle brute. On voit que les deux

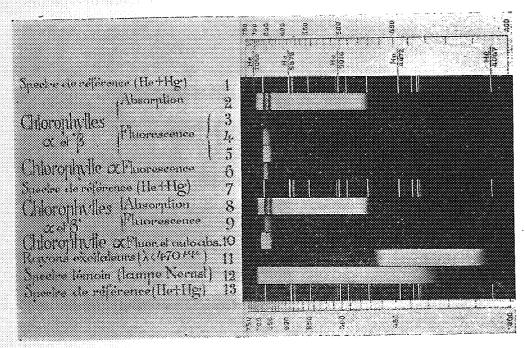


Fig. 2.

bandes de fluorescence sont toujours très rapprochées, beaucoup plus rapprochées que les bandes d'absorption correspondantes. Sur les spectres 4 et 9 (fig. 2), il existe une fine bande sombre, mal venue sur la reproduction, à peu près médiane, dont l'axe est  $\lambda$  657<sup>µµ</sup> environ.

Il nous faut enfin considérer la bande de fluorescence verte, signalée en 1852 par Stokes. Cette bande n'est pas visible avec les chlorophylles bien purifiées; dans l'extrait chlorophyllien brut, elle est due (au moins en grande partie) à la présence de carotine. Nous avons en effet reconnu que les solutions de carotine dans l'éther éthylique (ou, mieux, dans l'éther de pétrole) offrent une légère fluorescence verte, la bande de fluorescence photographiée étant surtout distincte de λ 500<sup>μμ</sup> à λ 560<sup>μμ</sup>, mais se prolon-

geant, en s'affaiblissant, jusque dans le jaune. Quant aux xanthophylles, elles ne présentent aucune fluorescence visible (1).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Zinc et Aspergillus. Les expériences de M. Coupin et de M. Javillier. Note de M. CHARLES LEPIERRE, présentée par M. Armand Gautier.

Dans une Note publiée il y a quelques années (²) M. Coupin, répétant les expériences de Raulin dans des milieux stérilisés, conclut que le zinc est inutile pour la nutrition de l'Aspergillus, les milieux zinciques ou non donnant mêmes poids normaux de récolte; bien plus, ce métal serait nuisible aux doses où Raulin l'employait (½ environ) soit en retardant le développement de la plante, soit en la tuant quand elle est mal nourrie. M. Coupin explique les résultats de Raulin par l'action antiseptique que le zinc aurait exercé dans les cultures non stérilisées, en empêchant la concurrence vitale d'organismes étrangers et en facilitant ainsi par compensation la culture de l'Aspergillus.

M. Javillier (3), étudiant l'influence du zinc, explique les résultats de M. Coupin en admettant que cet auteur aurait opéré, à son insu, en présence de traces de zinc.

Dans une série de Notes que j'ai eu l'honneur de communiquer à l'Académie (4), après avoir montré que le zinc peut être *remplacé* par d'autres éléments, j'ai montré l'*inutilité* du zinc :

Toutes choses égales d'ailleurs, en l'absence du zinc, le poids des cultures atteint le maximum après un certain temps si le liquide a une assez grande hauteur par rapport au volume, alors que sous faible épaisseur le maximum n'est jamais atteint. Pour que la plante atteigne l'apogée il faut, d'après mes expériences, que le rapport entre le volume et la surface libre soit égal ou supérieur à 2; si le rapport est plus petit, le milieu s'épuise sans que la récolte atteigne le maximum.

<sup>(1)</sup> La plupart des résultats consignés dans la présente Note avaient été obtenus, dès le mois de juillet 1912, par l'auteur avec la collaboration de W. de Rogowski. Mais il s'agissait alors simplement d'observations spectroscopiques et non de déterminations spectrographiques.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 9 février 1903.

<sup>(3)</sup> Comptes rendus, 1907 et Thèse, Paris, 1908.

<sup>(\*)</sup> Comptes rendus, 1913.

J'ai été ainsi conduit à m'occuper des expériences de M. Coupin et de celles que M. Javillier leur oppose.

Les conditions des expériences de M. Coupin et de M. Javillier sont différentes entre elles et différentes des conditions où se plaçait Raulin.

Raulin opérait dans des cuvettes à grande surface et sous très faible épaisseur. M. Coupin cultive, au contraire, l'Aspergillus sous une grande épaisseur;  $300^{\rm cm^3}$  de liquide dans des ballons de 1 litre, ce qui, d'après mes mesures, correspond à  $35^{\rm mm}$  ou  $40^{\rm mm}$  de hauteur de liquide et au rapport moyen  $\frac{\rm V}{\rm S} = \frac{300}{75} = 4$ .

M. Javillier, en répétant les expériences de M. Coupin, se plaçait dans des conditions différentes: ses liquides occupent une faible épaisseur; il emploie, pour  $250^{\rm cm^3}$  de liquide, des matras de 2 litres ou plutôt, dit-il, des fioles d'Erlenmeyer de  $1^1$ , 5; j'ai vérifié que cela correspond à  $18^{\rm mm}$  de hauteur de liquide et à un rapport  $\frac{\rm V}{\rm S}=1$ , 5 environ.

On voit donc que, dans les expériences de M. Coupin, en l'absence de zinc, le rapport étant 4, ce savant *pouvait*, après un certain temps, obtenir le maximum de poids, tandis que M. Javillier, également en l'absence du zinc, ne pouvait atteindre ce maximum, le rapport 1,5 étant incompatible (1) avec ce maximum, et cela quel que fût le temps de la culture.

La question semble donc résolue a priori, mais M. Coupin n'ayant pas indiqué, que je sache, le nombre de jours pendant lesquels il faisait les cultures, il était indispensable de répéter ses essais. J'ai donc refait les expériences de MM. Coupin et Javillier, avec des produits spécialement purifiés, bien privés de zinc, et en me plaçant autant que possible dans les conditions de chacun des deux auteurs.

Expériences de M. Coupin : ballons de 1 litre, fond plat;  $300^{cm^3}$  de liquide. Rapport  $\frac{V}{S} = 4$  environ.

Expériences de M. Javillier: Erlenmeyer de 1<sup>1</sup>,5; 250<sup>cm²</sup> de liquide. Rapport environ 1,5. Température 34°.

Quatre séries: A, liquide Raulin sans zinc; B, liquide avec  $\frac{1}{100000}$  de zinc (comme Raulin); C et D, liquides avec  $\frac{1}{1000000}$  et  $\frac{1}{10000000}$  de zinc (comme M. Javillier). Plusieurs essais par série. Ensemencements et réensemencements tous les 2, 3, 4 ou 5 jours, jusqu'à épuisement du milieu avec des spores de même origine et âge. Le Tableau suivant résume les moyennes de ces essais (2).

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 10 novembre 1913.

<sup>(2)</sup> On trouvera le détail des essais dans le Bulletin de la Société chimique de France.

		Sė	rie Coup	oin (300cm	13).	Séi	ric Javillie	r (250cm <sup>3</sup>	).
	- 7	:;			moyen écoltes				moyen écoltes
Séries.		Récoltes par essai.			par litre.	Récoltes par essai.	Temps total.	obtenu.	par litre.
A (sans zinc)	3.	4	jours I 9	4 <sup>s</sup> , 75	15 <sup>8</sup> ,83	1	jours 11 à 15	2,30	9,20
B $(\frac{1}{100000} zinc)$	3	. 4	19	4,73	$\mathfrak{15,80}$	1	11 à 13	. ,	14,88
$C(_{1000000}^{1} zinc)$	3	4	19	4,82	16,06	1	11 à 13	,	15,30
$D\left(\frac{1}{10000000} zinc\right)$	3	4	19	4,75	ră,83	3	11 à 13	3,78	15, 13

La lecture de ce Tableau montre que, dans les conditions où M. Coupin se plaçait, on vérifie les résultats de cet auteur, c'est-à-dire l'inutilité du zinc; on obtient, en effet, le poids maximum, après 4 récoltes successives, en l'absence ou en présence de zinc. Le détail des essais montre qu'en comparant les milieux avec zinc et sans zinc, les premières récoltes sur zinc pèsent plus que les premières récoltes sans zinc. Le zinc, ce que nous savons déjà, accélère le développement; cette influence est surtout sensible aux doses de  $\frac{1}{100000}$  et de  $\frac{1}{1000000}$ ; puis l'équilibre s'établit et le poids total des récoltes est le même. Dans les conditions de M. Javillier, je vérifie une fois de plus que le maximum ne peut être atteint en l'absence du zinc, sans qu'il y ait autolyse dans l'intervalle, parce que la surface est trop grande par rapport à la hauteur. Ce maximum est au contraire atteint, bien que plus faible, en présence du zinc.

Conclusions. — I. M. Coupin a raison quand il dit que le zinc n'est d'aucune utilité pour la nutrition de l'Aspergillus, puisqu'il obtient le poids maximum et normal des cultures en présence ou en l'absence de ce métal. Malheureusement ce savant ne précisa pas suffisamment les conditions de ses essais. Pour cet auteur, le zinc « retarde le développement de la mucédinée ». Je n'ai pas observé ce fait : au contraire, aux doses de de de de développement de la mucédinée ». Je zinc accélère au début la végétation de l'Aspergillus qui, en sa présence, effectue plus vite son cycle évolutif total. Mais les résultats de M. Coupin peuvent être fonction de la race avec laquelle il travaillait et qui pouvait être plus sensible à l'élément toxique qu'est le zinc.

II. L'hypothèse de M. Javillier, selon laquelle M. Coupin introduisait, à son insu, du zinc dans ses liquides, est absolument inutile pour expliquer les résultats de M. Coupin. Dans les conditions où M. Javillier se plaçait, ce savant ne pouvait obtenir, en l'absence du zinc, et quelle que fût la durée des essais, le poids maximum que M. Coupin obtenuit.

Tous ces faits sont simplement sous la dépendance de conditions d'aéro-

biose sur lesquelles j'ai appelé l'attention dans mes recherches sur l'inutilité du zinc comme élément physiologique dans la nutrition de l'Aspergillus.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Influence du titre alcoolique sur la synthèse biochimique de l'éthylglucoside a et du propylglucoside a. Note de MM. Em. Bourquelot et A. Aubry, présentée par M. E. Jungfleisch.

L'étude, en milieux alcooliques, des propriétés hydrolysante et synthétisante de la glucosidase  $\alpha$  (ferment contenu dans la levure de bière basse, desséchée à l'air) a fait découvrir la sensibilité particulière de ce ferment à l'action destructive des alcools. On a trouvé que, dans l'alcool méthylique, par exemple, si l'émulsine (glucosidase  $\beta$ ) exerce encore ses propriétés lorsque le titre alcoolique atteint 95 pour 100 en poids ('), la glucosidase  $\alpha$  est, pour ainsi dire, mactive dès que le titre dépasse 28 à 32 pour 100 en poids, commençant déjà à s'affaiblir dès qu'il est supérieur à 16 à 20 pour 100 environ (2).

On a été ainsi amené à réaliser la synthèse biochimique des glucosides a des alcools méthylique, éthylique, propylique et allylique en opérant dans des liquides renfermant respectivement, pour 100<sup>cm³</sup>, environ 16<sup>g</sup>, 24<sup>g</sup>, 12<sup>g</sup> et 13<sup>g</sup> de ces alcools (³). Mais ces proportions n'étaient qu'approximativement les proportions les plus favorables à la réaction, les recherches que nous venons de rappeler n'ayant été faites que dans des alcools différents entre eux de 5 à 10 pour 100 en volume.

La question valait la peine d'être étudiée avec plus de précision. L'un de nous l'a déjà reprise, pour l'alcool méthylique, en opérant sur des liquides alcooliques différant entre eux de 2<sup>g</sup> d'alcool pour 100<sup>cm</sup> seulement (4) et les recherches qui suivent, relatives aux alcools éthylique et propylique, ont été effectués de la même façon.

<sup>(1)</sup> Em. Bourquelot et Em. Verdon, La réversibilité des actions fermentaires : émulsine et méthylglucoside β (Comptes rendus, t. 156, 1913; p. 957).

<sup>(2)</sup> Em. Bourquelot, H. Herissev et M. Bridel, Sur la destruction de la glucosidase α en milieu alcoolique (Journ. de Pharm. et de Chim., 7° série, t. VII, 1913, p. 233).

<sup>(3)</sup> Ém. Bourquelot, H. Hérissey et M. Bridel (Journ. de Pharm. et de Chim., 7° série, t. VII, 1913, p. 145 et 525).

<sup>(4)</sup> A. Aubry, Journ. de Pharm. et de Chim., 7e série, t. IX, 1914, p. 19.

Alcool éthylique. — On a préparé une série de liquides renfermant chacun, pour 100<sup>cm³</sup>: 1<sup>g</sup> de glucose d, la quantité de macéré aqueux de levure basse, desséchée à l'air (glucosidase α) correspondant à 1<sup>g</sup> de ce produit et des proportions d'alcool éthylique croissant de 2<sup>g</sup> en 2<sup>g</sup> à partir de 0<sup>g</sup> jusqu'à 40<sup>g</sup>.

Les six premiers liquides de la série ayant été additionnés d'un peu de toluène, afin d'éviter tout développement de micro-organismes, tous les flacons ont été abandonnés à la température du laboratoire (18°-20°) jusqu'au moment où la rotation a cessé d'augmenter, c'est-à-dire jusqu'à l'arrêt de la réaction glucosidifiante.

Dans le Tableau suivant, nous donnons, en regard de la teneur en alcool de chaque liquide, la rotation de celui-ci à l'arrêt de la réaction et la proportion de glucose combiné qu'il renfermait à ce moment.

dcool pour 100cm³.	Rotation à l'arrêt de la réaction ( $l=2$ ).	Glucose combiné pour 100.
g O	° 1 <del></del>	O
2	+106'	6,9
4	+1 10	10
6	+114	Ľ
8	+120	19,4
10	+124	20,6
· 12	+1 26	22,9
. 14	+130	26,7
16	+134	29,7
18	+ ı 38	31,2
20	+1.46	32,6
22	+ t 5o	31, <sub>7</sub>
. 24	+148	30,0
26	+140	28,7
28	+130	25,6
30	+1 13	14,4
32	+1 8	8,2
34	+16	»
36	+1	5,2

Comme on le voit, conformément à la loi générale, la proportion de glucose combiné au moment de l'arrêt de la réaction est d'autant plus grande que le titre alcoolique est plus élevé. S'il en est autrement lorsque ce titre dépasse 20<sup>g</sup> pour 100<sup>cm³</sup>, cela tient à ce que la glucosidase est détruite dans les liquides plus riches en alcool, et cela d'autant plus rapidement qu'il y a

plus d'alcool, de telle sorte que le ferment a disparu avant que la réaction ait atteint l'équilibre normal entre le glucoside et ses composants.

Alcool propylique normal. — Les essais portant sur cet alcool ont été effectués comme les précédents; mais il n'a pas été nécessaire de dépasser la proportion de 20<sup>g</sup> pour 100<sup>cm³</sup>.

Alcool pour 100cms.	Rotation à l'arrêt de la réaction ( $l=2$ ).	Glucose combiné pour 100.
. <b>g</b>	0	. 0
O	<del>+</del> 1	
2 .	+1° 6′	5,6
4	4- r 8	8,6
6	+1 10	9,3 -
8	+112	τι,7
10	+1 16	16,3
1.3	· +1 20	17,1
14	+122	17,9
16	+1 20	19,4
18	+112	ıã,6
20	+16	5,8

Dans l'ensemble, les choses se passent donc avec l'alcool propylique comme avec l'alcool éthylique, les proportions de glucose combiné s'élevant d'abord avec la teneur du liquide en alcool, pour diminuer ensuite. Mais, tandis que la destruction de la glucosidase α, dans l'alcool éthylique, se manifeste seulement à partir d'une teneur en alcool de 22<sup>g</sup> pour 100<sup>cm³</sup>, elle se produit déjà dans l'alcool propylique avec 14<sup>g</sup> à 16<sup>g</sup> pour 100<sup>cm³</sup>.

En outre, alors qu'il suffit qu'un liquide renferme seulement 20<sup>g</sup> environ de ce dernier alcool pour 100<sup>em²</sup>, pour que toute activité du ferment soit supprimée, il en faut, toutes autres conditions étant identiques, 34<sup>g</sup> à 36<sup>g</sup>

environ du premier pour produire le même résultat.

L'examen de ces chiffres nous révèle un autre fait intéressant, surtout si on les rapproche de ceux qu'ont fournis les recherches antérieures sur la synthèse biochimique du méthylglucoside α. Ils montrent en effet que la proportion de glucoside formée pour une même teneur en alcool est d'autant plus forte que la molécule alcoolique est plus faible, c'est-à-dire qu'il y a plus de molécules alcooliques dans un même volume : ce qu'on avait déjà observé pour les glucosides β. Ainsi, dans les liquides renfermant 14<sup>5</sup> d'alcool pour 100<sup>cm³</sup>, il s'est fait : 51,2 pour 100 de méthylglucoside α, 26,7 pour 100 d'éthylglucoside α et 17,9 pour 100 de propylglucoside α.

GÉOLOGIE APPLIQUÉE. — Utilisation des nappes phréatiques par les villes bâties sur les terrasses alluviennes des vallées. Note de M. F. Garrigou, présentée par M. Armand Gautier.

Les alluvions des vallées emprisonnent à leur base des masses d'eau limpides, auxquelles Daubrée a donné le nom de nappes phréatiques, c'està-dire des nappes d'eau dans lesquelles s'alimentent les puits.

Les eaux de ces nappes sont limpides; leur température, leur volume et leur abondance offrent des caractères assez constants. Leur niveau au-dessous de la surface du sol varie lui-même assez peu et permet en tout temps de les puiser, grâce aux engins élévatoires les plus simples, norias ou pompes aspirantes.

L'utilisation de ces nappes d'eau a été assez négligée et il n'est pas sans utilité de le rappeler pour préconiser leur emploi régulier.

Chargé de l'étude des eaux potables dans le département de la Haute-Garonne, depuis une douzaine d'années, j'ai eu l'occasion de recommander aux localités intéressées de conserver une portion de l'eau que leur fournissent les nappes phréatiques, ou les sources, dans des réservoirs recevant ces eaux limpides qui restent toujours dans le sol à des températures de 12° à 15° et que la gelée ne peut jamais atteindre.

Les grandes villes bâties sur les alluvions des vallées ont, grâce à leur nappe phréatique, le moyen d'éviter, en cas d'incendie, de n'avoir que des eaux bourbeuses pendant les inondations, ou des eaux facilement congelables dans les grands froids de l'hiver et, par conséquent, inutilisables au moment de parer aux désastres irréparables de la propagation du feu.

A Toulouse, par exemple, où nous avons l'eau de la nappe phréatique à des profondeurs au-dessous de la surface du sol, qui varient entre 1<sup>m</sup> et 5<sup>m</sup>, on peut, grâce aux puits qui existent dans presque toutes les maisons, surtout dans les quartiers les plus anciens, de pouvoir aborder, en cas de grands incendies pour lesquels l'eau des fontaines est en quantité absolument insignifiante, des réservoirs naturels d'une abondance indéfinie en eau limpide et incongelable.

Il suffit d'avoir des pompes aspirantes et foulantes pour puiser l'eau et la lancer au besoin sur les foyers destructeurs. On peut agir de même dans tous les cas où les villes sont bâties sur des amas alluviens.

L'économie d'installation est énorme et peut rendre de grands services.

GÉOLOGIE. — La zone des collines jurassiques de Nans (Var). Note de M. ÉMILE HAUG, présentée par M. Pierre Termier.

Une zone de collines jurassiques, large au maximum de 2km, s'étend, avec une direction SW-NE, sur une longueur d'environ 17km, du col de Roque-Forcade, en passant par Nans, jusque vers Rougiers. Elle est limitée au Nord par le grand dôme de la Lare, au Sud par le socle de la Sainte-Baume, dont fait partie le plateau du Plan-d'Aups. La série sédimentaire de ces deux massifs autochtones se termine par des couches lacustres appartenant au Crétacé le plus élevé. Ces couches, qui forment, sur les deux bords de la zone de Nans, des bandes étroites et discontinues, plongent de part et d'autre sous les couches jurassiques. On en a conclu que les deux bandes crétacées se rejoignent sous le Jurassique; en d'autres termes, que toute la zone est sans racines.

Mes observations, basées sur des levés géologiques au 1 25000 et même, pour les environs de Nans, au 1000, m'ont conduit au même résultat. Et cependant l'argument principal que l'on a invoqué en faveur de l'absence de racines, la discontinuité de la zone, ne subsiste pas. En effet, la zone jurassique n'est pas interrompue, au défilé de l'Huveaune, comme le croyait Marcel Bertrand, par un détroit de poudingues crétaces, mettant en communication les deux bandes de la bordure. Elle n'est pas davantage interrompue entre le plateau jurassique de Nans et le chaînon de la Tuilière, figurés sur la feuille géologique d'Aix comme deux îlots, séparés par une étroite bande crétacée. En réalité, on passe de l'un à l'autre sans quitter un seul instant les dolomies kimeridgiennes. On serait tenté de croire que les collines de Nans sont enracinées, si le Jurassique n'était pas toujours en contact avec les couches les plus élevées du Crétacé et non avec les calcaires à Hippurites, par lesquels débute, dans les massifs voisins, la série néocrétacée. D'autre part, la continuité de ces collines avec celles qui sont situées au nord du Plan-d'Aups ne permet pas de s'arrêter à cette interprétation.

Si l'absence de racines de la zone de collines jurassiques ne peut être sérieusement contestée, il n'en est pas de même des conclusions auxquelles sont arrivés Marcel Bertrand et M. Repelin relativement au sens de la poussée qui a transporté la masse en recouvrement dans sa situation actuelle. Sauf dans sa dernière publication de 1900, Marcel Bertrand a toujours envisagé les collines de Nans comme des témoins d'une nappe originaire du versant méridional de la Sainte-Baume, nappe dont le pli de Riboux serait la racine, et M. Repelin a adopté cette manière de voir. Qu'une telle nappe se soit étendue vers le Nord jusqu'au delà de la vallée de l'Huveaune ou qu'elle se soit arrêtée au sud de la Lare, on devrait retrouver, dans la zone jurassique de Nans, des traces mécaniques d'un transport vers le Nord et en particulier des charnières anticlinales à concavité dirigée vers le Sud, ou plus exactement vers le Sud-Est. Or c'est précisément l'inverse qui a lieu : les accidents tectoniques qu'on peut observer dans les collines de Nans montrent de la manière la plus évidente que la poussée tangentielle qui leur a donné naissance s'est effectuée du Nord au Sud.

A vrai dire, l'étude détaillée du segment de la zone jurassique de Nans compris entre la Coutronne et la Taurelle nous apprend peu de chose sur le sens de la poussée. Le Lias, le Bajocien et le Bathonien, en succession régulière, y forment un large synclinal parfaitement symétrique, ainsi que l'a reconnu depuis longtemps Marcel Bertrand. Au nord du Plan-d'Aups, la dénudation n'a respecté que le Lias; mais les ravins qui ont ici profondément entamé ce terrain laissent apparaître des calcaires bathoniens fortement laminés et marmorisés, qui pointent sous le Lias sous la forme de faux anticlinaux, déversés tantôt vers le Nord et tantôt vers le Sud. On est évidemment ici en présence de parties du flanc inverse d'un pli couché, pincées dans des replis du flanc normal. Les mêmes calcaires bathoniens se présentent encore, à la Grande-Bastide, sous l'aspect d'une lame mince, intercalée entre le Lias charrié et le Crétacé supérieur autochtone; à mi-chemin entre le Plan-d'Aups et la Coutronne, en fenêtre sous le Lias; enfin, dans le défilé de l'Huveaune, formant, sous le Bathonien marneux, un faux anticlinal.

L'étude du versant méridional du massif de Roque-Forcade fournit, par contre, la clé de l'interprétation tectonique de la zone jurassique en recouvrement. J'ai déjà décrit, dans une Note antérieure (1), le bel anticlinal couché qui affecte ici tous les termes du Jurassique. J'ai montré que la barre liasique présente, dans les derniers lacets de la route, une charnière grandiose, et j'ai assimilé, au flanc inverse du pli,

<sup>(1)</sup> Sur la terminaison occidentale de la Sainte-Baume (Comptes rendus, t. 156, p. 1864).

les barres rocheuses qui descendent dans le ravin de Saint-Pons. J'ai reconnu depuis, dans ce flanc inverse, les calcaires bathoniens, les dolomies kimeridgiennes et les calcaires blancs portlandiens en série renversée. L'axe du pli est dirigé SW-NE et la concavité de la charnière est tournée au NW. La continuité du massif de Roque-Forcade avec les collines de Nans ne fait aucun doute, et il est manifeste dès lors que les lambeaux du flanc inverse qui viennent affleurer près du Plan-d'Aups sont l'équivalent des calcaires jurassiques renversés du vallon de Saint-Pons. Par contre, la charnière du pli et les couches supérieures du flanc normal n'ont pas échappé à l'érosion.

L'étude de la colline du Vieux-Nans m'a montré qu'ici toute la partie frontale de l'anticlinal couché est de nouveau conservée. Le plongement des couches a lieu uniformément vers le Sud-Est. Dans cette direction, le flanc de la colline est constitué par une grande dalle de calcaires du Bathonien supérieur, supportant par places des dolomies kimeridgiennes. Sur le flanc Nord-Ouest affieure le Bathonien inférieur marneux, mais une lame renversée de calcaires bathoniens et de dolomies s'intercale entre ce Bathonien inférieur et le Crétacé supérieur du flanc sud-est de la Lare. Si le Jurassique était enraciné, une telle succession s'expliquerait tout naturellement en admettant l'existence d'un anticlinal déversé vers le nord-ouest, mais comme cette hypothèse est inadmissible, on doit envisager la colline du Vieux-Nans comme une tête d'anticlinal plongeant; la charnière, ouverte au Nord-Ouest, s'enfonce donc dans les couches crétacées les plus élevées du soubassement autochtone. La tectonique des collines situées au nord-est de la Nans peut s'interpréter exactement de la même manière.

La présence d'une charnière à concavité dirigée vers le Nord-Ouest, aux deux extrémités de la zone de Nans, ne peut laisser aucun doute sur le sens de la poussée qui a amené cette zone dans sa situation actuelle. Le refoulement s'est produit vers le Sud-Est, le pli couché auquel il a donné naissance et dont la charnière est partiellement conservée doit être, suivant toute vraisemblance, mis en relation avec les plissements qui ont accidenté la zone triasique de l'Huveaune.

PHYSIQUE DU GLOBE. — Valeur des éléments magnétiques à l'Observatoire du Val-Joyeux au 1er janvier 1914. Note de M. Alfred Angor.

Les observations magnétiques, faites au Val-Joyeux depuis 1901 (latitude 48°49′16″ N.; longitude 0°19′23″ Ouest de Paris), font suite à celles qui ont été poursuivies au Parc Saint-Maur, de 1884 à 1901 inclus. Elles

ont été continuées en 1913 par M. J. Itié, sous la direction de M. Dufour, avec les mêmes appareils, et ont été réduites par les mêmes méthodes que les années précédentes.

Les valeurs des éléments magnétiques pour le 1er janvier 1914, données ci-dessous, résultent de la moyenne des observations horaires relevées sur les magnétographes le 31 décembre 1913 et le 1er janvier 1914 et rapportées à des mesures absolues. La variation séculaire des divers éléments est la différence entre ces valeurs et celles qui ont été indiquées pour le 1er janvier 1913 (¹):

Valeurs absolues et variations séculaires des éléments magnétiques à l'Observatoire du Val-Joyeux.

	Valeurs absolues	
	pour l'époque 1914,0.	Variation séculaire.
Déclinaison	. 13°54′,43	—9′,83
Inclinaison	. 64°38′,4	— ı', ı
Composante horizontale	. ρ,19742	-0,00004
Composante verticale	. o,41653	—o,ooo43
Composante nord	. 0,19163	+0,00009
Composante ouest	, 0,04745	0,00056
Force totale	. 0,46095	-0,00040

La variation séculaire de la déclinaison avait atteint 9',17 en 1912. Cette valeur, la plus élevée de la période de 30 années que comprenait la série des observations au 1<sup>er</sup> janvier 1913, a été encore dépassée au cours de la dernière année, dans laquelle la déclinaison a diminué de 9',83. La composante horizontale est sensiblement constante depuis 1908.

M. A.-J. Stodolkiewicz adresse une Note intitulée: Sur les équations différentielles d'ordre premier dont les coefficients sont des fonctions rationnelles du deuxième degré.

A 4 heures un quart, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 4 heures et demie.

Ph. v. T.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 156, p. 173.

#### BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

## Ouvrages reçus dans la séance du 5 janvier 1914.

Les prix Nobel en 1912. Stockholm, Imprimerie Royale, P.-A. Norstedt et Söner, 1913; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Ph. van Tieghem.)

Les problèmes de la sexualité, par Maurice Caullery, avec 49 figures dans le texte. Paris, Ernest Flammarion; 1 vol. in-12. (Présenté par M. Bouvier.)

CARL CHRISTENSEN. Index Filicum, sive enumeratio omnium generum specierumque Filicum et Hydropteridum, ab anno 1753 ad finem anni 1906 descriptorum. Supplementum: 1906-1912. Copenhague, H. Hagerup, 1913; 1 fasc. in-8°. (Présenté par le Prince Bonaparte.)

Sur l'origine parthénogénétique du gamétophyte, par Charles Janet. Limoges, Ducourtieux et Gout, 1913; 1 fasc. in-8°.

The withe rhinoceros, by EDMUND HELLER, with thirty-one plates. (Smithsonian Miscellaneous Collections; t. LXI; no 1.) City of Washington, 1913; 1 fasc. in-80.

Anthropological Report of the Ibo-speaking peoples of Nigeria, by Northcote W. Thomas: Part I. Law and custom of the Ibo of the Awka Neighbourhood, S. Nigeria. — Part II. English-Ibo and Ibo-English dictionary. — Part III. Proverbs, Narratives, Vocabularies and Grammar. Londres, Harisson et fils, 1913; 3 vol. in-8°.

The geographical Journal; t. XLIII, nº 1; january 1914. Londres; 1 fasc. in-8°. Boletim do Museu Goeldi (Museu Parense) de Historia natural e Ethnographia; t. VII, 1910. Para (Brésil), 1913; 1 vol. in-8°.

## ERRATA.

(Séance du 22 décembre 1913.)

Note de M. Arnaud de Gramont, Sur le spectre de bandes de l'aluminium, etc.:

Page 1366, ligne 11, au lieu de

lire

(Séance du 29 décembre 1913.)

Note de M. Léon Lichtenstein, Intégration de l'équation  $\Delta_2 u = k e^u$  sur une surface fermée:

Page 1509, ligne 13, au lieu de  $2r_i'^{-2}(\log r_i')^{-2}$ , lire  $\frac{2}{\rho}r_i'^{-2}(\log r_i')^{-2}$ . Page 1510, ligne 14, au lieu de  $Z_u(p,q)$ , lire  $|Z_n(p,q)|$ . Même page, ligne 15, au lieu de H, lire  $\pm$  H.

-. • • 

## ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 12 JANVIER 1914.

PRÉSIDENCE DE M. P. APPELL.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ASTRONOMIE. — Sur l'emploi du prisme objectif à la détermination des vitesses radiales. Note de M. Maurice Hamy.

Dans une Note récente ('), j'ai indiqué le principe d'une méthode permettant d'adapter les spectrographes à réseau objectif à la mesure des vitesses radiales des étoiles. Cette méthode, qui comporte l'emploi d'un spectre de comparaison, est fondée sur les propriétés particulières des réseaux. Elle suppose essentiellement qu'on s'adresse à ce genre d'instrument pour disperser la lumière. Je me propose de montrer, dans ce qui suit, que les spectrographes à prisme objectif (2), si avantageux au point de vue du rendement lumineux, sont également susceptibles d'être agencés de manière à fournir, d'une manière parfaitement sûre, les mouvements des astres dans la direction de la ligne de visée, par comparaison avec un spectre terrestre.

Considérons un faisceau de lumière parallèle monochromatique, de longueur d'onde  $\lambda$ , tombant sur un prisme d'angle A, sous l'incidence i, perpendiculairement à l'arête réfringente. Appelons  $\varphi$  l'angle d'émergence

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 157, 1913, p. 666.

<sup>(2)</sup> On trouvera un résumé des travaux des astronomes, sur ce sujet, dans un intéressant Mémoire de F. Schlesinger intitulé: On the prospect of obtaining radial velocities by means of the objectif prism (Proceedings of the American Philosophical Society, 1912, p. 175).

et n l'indice de la substance du prisme pour la longueur d'onde  $\lambda$ . Entre n, i et  $\varphi$ , on a la relation rigoureuse

(1) 
$$\sin^2 i + \sin^2 \varphi + 2 \sin i \sin \varphi \cos A = n^2 \sin^2 A.$$

On a de même, pour un second faisceau monochromatique, de longueur d'onde  $\Lambda$ , auquel correspond l'indice N et les angles I et  $\Phi$  d'incidence et d'émergence,

(2) 
$$\sin^2 I + \sin^2 \Phi + 2 \sin I \sin \Phi \cos A = N^2 \sin^2 A.$$

Retranchant les équations (1) et (2) membre à membre, on arrive, après quelques calculs faciles, à la relation

$$(3) \quad 4\sin\frac{\mathbf{I}-i}{2}\cos\frac{\mathbf{I}+i}{2}\left(\cos\frac{\mathbf{I}-i}{2}\sin\frac{\mathbf{I}+i}{2}+\cos\mathbf{A}\cos\frac{\Phi-\varphi}{2}\sin\frac{\Phi+\varphi}{2}\right)$$

$$+4\sin\frac{\Phi-\varphi}{2}\cos\frac{\Phi+\varphi}{2}\left(\cos\frac{\Phi-\varphi}{2}\sin\frac{\Phi+\varphi}{2}+\cos\mathbf{A}\cos\frac{\mathbf{I}-i}{2}\sin\frac{\mathbf{I}+i}{2}\right)$$

$$=(\mathbf{N}^2-n^2)\sin^2\mathbf{A},$$

fondamentale pour l'objet que nous avons en vue, susceptible de simplifications dans les applications.

Lorsque les rayons incidents tombent sur le prisme, en faisant l'angle  $\theta$ , non nul, avec un plan Q perpendiculaire à l'arête réfringente, la formule (3) doit être modifiée comme il suit. On sait, d'après un théorème dû à Cornu, que les rayons réfractés font alors, comme les rayons incidents, l'angle  $\theta$  avec le plan Q et que les lois de la réfraction sont applicables aux projections de ces rayons sur le même plan, à condition de remplacer l'indice n par la valeur  $n_1 = \sqrt{n^2 + (n^2 - 1) \tan g^2 \theta}$ .

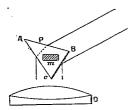
Si donc, dans la formule (3), les angles I, i,  $\Phi$ ,  $\varphi$  se rapportent, dans le cas qui nous occupe, aux projections des rayons incidents et réfractés sur le plan Q, cette formule demeure applicable, lorsque  $\theta$  n'est pas nul, à condition d'y remplacer  $N^2 - n^2$  par la différence

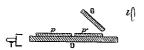
$$N_1^2 - n_1^2 = \frac{N^2 - n^2}{\cos^2 \theta}$$
.

La relation (3) va nous servir à déterminer la différence  $N^2 - n^2$  des carrés des indices du prisme correspondant à une raie de longueur d'onde inconnue  $\Lambda$ , appartenant à un spectre stellaire, et à une raie de longueur d'onde connue  $\lambda$ , appartenant à un spectre terrestre. On verra ensuite comment on peut en déduire le rapport  $\frac{\Lambda - \lambda}{\lambda}$ .

Réduit à ses éléments essentiels, le spectrographe à prisme objectif que je propose pour mesurer les vitesses radiales, est constitué comme il suit. On suppose l'appareil installé sur un pied équatorial entraîné par un mouvement d'horlogerie et muni de rappels en ascension droite et en déclinaison.

Le prisme P, employé pour disperser la lumière, a sa base BC polie et argentée, en sorte que deux faisceaux pénètrent dans la chambre photographique : un faisceau dispersé et un faisceau non dispersé, ce dernier provenant des rayons réfléchis sur BC. Le faisceau dispersé donne un spectre qui s'inscrit sur la plaque photographique p, le faisceau non dispersé une image de l'étoile sur une plaque photographique p', fixée sur le même support D que la première. Avant de converger sur la plaque p', le faisceau réfléchi sur BC traverse une glace à faces parallèles G, montée sur le support D, glace dont une face est semi-argentée. Ce faisceau est ainsi décomposé en deux parties, l'une qui impressionne la plaque p', l'autre qui donne une image réfléchic de la source lumineuse, observable avec un oculaire l, image qu'on placera, comme il sera indique plus loin, sur un fil f, lié au support D, pendant l'observation. L'épaisseur à donner à l'argenture, déposée sur G, doit être





telle que le temps de pose nécessaire, pour impressionner le spectre, sur la plaque p, égale le temps de pose nécessaire, pour impressionner l'image de la source, à travers la glace G, sur la plaque p'.

Enfin, un petit miroir m, de quelques centimètres d'ouverture  $(5^{cm})$ , est accolé au prisme P. Il est orienté de façon que le fil f coıncide avec son image obtenue par autocollimation sur ce miroir.

Durant la pose, le miroir m ne doit pas se déplacer par rapport au prisme. Cette condition est facilement réalisable, en enfermant le tout dans une enceinte maintenue à température constante, dans laquelle la lumière pénètre à travers une glace à faces parallèles. On assure, du même coup, l'invariabilité des indices de réfraction du prisme.

Les plaques photographiques p, p', la glace G, le fil f et un autre fil, perpendiculaire au premier, déterminant par leur croisement un point de repère dont l'usage sera indiqué plus loin, forment un système qui doit aussi rester invariable. La réalisation de cette condition ne présente évidemment aucune difficulté. Le support D, sur lequel sont montées ces diverses pièces, est d'ailleurs mobile dans une coulisse, suivant le sens pp', à l'aide d'une vis micrométrique munie d'un tambour divisé T.

Sauf les deux parties de l'appareil dont il vient d'être question, le reste ne nécessite pas de stabilité particulière et il n'y a aucunement lieu de se préoccuper des flexions des pièces métalliques constituant la monture.

Au disposițif qui vient d'être décrit, seul représenté sur la figure, il faut adjoindre:

1º Un collimateur au foyer duquel est disposé une fente éclairée par la source de comparaison, fente dont le centre est masqué par un petit écran opaque, de largeur très légèrement supérieure à celle qu'on veut donner au spectre stellaire (en supposant la longueur focale du collimateur égale à celle de l'objectif O). Il convient de monter ce collimateur sur le même bâti que le corps du spectrographe;

2º Un miroir plan M, mobile autour d'un axe à portée de la main de l'observateur, miroir qui, une fois amené dans la position d'utilisation, doit réfléchir les rayons émanant du collimateur sensiblement dans la direction des rayons venant de l'étoile. La monture de ce miroir doit être munie de moyens de réglages permettant à l'opérateur de placer, sur le repère du fil f, l'image du centre de la fente fournie par les rayons réfléchis sur la base BC du prisme P. L'orientation de la fente, dans son plan, doit d'ailleurs être telle que son image s'applique sur le fil f.

Le collimateur, pas plus que le miroir M, n'ont besoin d'être montés de façon absolument stable.

Voici maintenant comment on doit procéder, avec ce dispositif, pour

obtenir des clichés aptes à fournir la solution du problème que nous avons en vue:

- $\mathbf{r}^{o}$  Le spectrographe étant dirigé vers l'étoile à étudier, on agit sur le tambour  $\mathbf{T}$  de manière à faire coıncider le fil f avec son image fournie par autocollimation sur le miroir m. Il convient, pendant cette opération, de masquer la plaque p' pour qu'elle ne soit pas impressionnée par la lumière traversant l'argenture déposée sur  $\mathbf{G}$ .
- 2° On agit sur les organes des petits mouvements du support équatorial de façon à amener, sur le repère du fil f, l'image de l'étoile fournie par les rayons réfléchis sur la base du prisme. Puis on fait poser les plaques p et p' en vérifiant fréquemment la coïncidence du fil f avec son image réfléchie par m. Tout en s'efforçant de maintenir ce réglage, d'où dépend la pureté du spectre, il n'y a pas lieu, comme on le verra bientôt, de s'inquiéter de savoir si la coïncidence est restée rigoureuse durant les opérations.
- 3° On place le miroir M dans la position d'utilisation, on éclaire la fente avec la source de comparaison et l'on agit sur les organes de réglage du miroir, de manière à placer, sur le repère du fil f, l'image obscure (à cause du petit écran qui masque la lumière) du centre de la fente. Comme précédemment, il faut vérifier, avant de faire poser les plaques p et p', que le fil f coıncide avec son image réfléchie par autocollimation sur le miroir m. S'il s'est produit un dérangement, il faut rétablir la coıncidence, en agissant sur la tête de vis T, avant de commencer la pose.

4º-Si le temps de pose ne doit durer que quelques minutes, les opérations conduites comme il vient d'être dit sont correctes; mais, s'il faut poser plus longtemps, il convient de fractionner les temps de pose relatifs au spectre stellaire et au spectre de comparaison, en ayant soin de croiser les poses partielles de l'un et l'autre spectre.

Voyons maintenant comment on tirera parti des clichés obtenus, les angles  $I, i, \Phi, \varphi$ , définis ci-dessus, étant d'abord supposés n'avoir pas varié au cours des opérations.

Le spectre de comparaison, sur le cliché p, est traversé longitudinalement, à mi-hauteur, par une bande non impressionnée qui résulte de l'interposition du petit écran opaque devant le centre de la fente. C'est dans cette bande qu'est intercalé le spectre stellaire. Si l'on s'astreint, comme nous l'admettons, à ne comparer que des raies peu éloignées l'une de l'autre, la mesure du cliché p fera connaître, avec précision, la différence  $\Phi - \varphi$  pour deux raies quelconques, l'une de longueur  $\Lambda$  appartenant au spectre stellaire, l'autre de longueur  $\lambda$  appartenant au spectre de com-

paraison (ou de deux raies appartenant au même spectre, auquel cas I = i).

La mesure du cliché p' fournit de même la valeur précise de I-i qui'est nécessairement très petite et serait rigoureusement nulle, si l'on pointait, avec le repère du fil f, l'image du centre de la fente et celle de l'étoile exactement de la même manière.

Les angles A, I, i,  $\Phi$ ,  $\varphi$  pouvant être regardes comme connus, très approximativement, par des mesure faites, une fois pour toutes, dans le laboratoire, l'application de l'équation (3) fait connaître la différence  $N^2 - n^2$ , avec une faible erreur relative.

Mais, au cours des observations, les angles I, i,  $\Phi$ ,  $\varphi$ , contrairement à ce que nous avons admis, ont pu légèrement varier, bien qu'on se soit efforcé d'assurer leur constance en maintenant : 1° le fil f en coincidence avec son image fournie par autocollimation sur le miroir m; 2° l'image de l'étoile et celle du centre de la fente du collimateur sur le repère du fil f. Quoi qu'il en soit, on démontre facilement que l'équation (3) demeure applicable si, comme il est naturel de l'admettre, on pointe, sur les clichés, les centres de gravité des images successives correspondant aux instants pendant lesquels les angles en question n'ont pas varié, les intensités de ces images composantes tenant lieu de masses.

Nous avons fait usage, pour déterminer  $N^2 - n^2$ , de l'équation (3), admettant implicitement que les rayons incidents sont parallèles à un plan perpendiculaire à l'arête réfringente du prisme. Si les rayons incidents sont inclinés d'un angle  $\theta$ , sur ce plan, l'équation (3) fournira la valeur de  $\frac{N^2 - n^2}{\cos^2 \theta}$ , à condition d'exécuter les mesures de la façon suivante : Considérons le plan Q perpendiculaire à l'arête réfringente du prisme et passant par le centre optique de l'objectif de la chambre photographique. Les traces de ce plan peuvent être marquées sur les clichés p et p'. Les angles d'incidence et d'émergence, figurant dans la formule (3), se rapportant, dans le cas qui nous occupe, aux projections des rayons sur le plan Q, la mesure des clichés doit se faire avec un micromètre dont la vis est parallèle aux traces en question, quel que soit  $\theta$ .

Connaissant  $N^2 - n^2$ , il faut en déduire le rapport  $\frac{\Lambda - \lambda}{\lambda}$  qui intervient directement dans la détermination des vitesses radiales. On démontre, par une application convenable de la série de Lagrange, que ce rapport peut s'exprimer par un développement de la forme

(4) 
$$\frac{\Lambda - \lambda}{\lambda} = B_1(N^2 - n^2) + B_2(N^2 - n^2)^2 + B_3(N^2 - n^2)^3 + \dots,$$

B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub>, ..., étant des fonctions de λ qu'on pourrait obtenir, si l'on possédait la relation fournissant  $n^2$  en fonction de  $\lambda$ . Fort heureusement, la connaissance de ces fonctions est inutile pour les applications numériques. Il suffit d'avoir leurs valeurs, pour certaines valeurs particulières de λ; quitte à calculer ensuite, par interpolation, les valeurs intermédiaires dont on pourra avoir besoin. Le rapport  $\frac{\Lambda-\lambda}{\lambda}$  et la différence  $N^2-n^2$  seront toujours très petits dans les applications de l'équation (4) au calcul des vitesses radiales. Aussi est-il suffisant de connaître B, et, dans certains cas, B<sub>2</sub>. Mais, pour les déterminer, il convient de prendre trois termes, dans le second membre de la formule (4), afin de pouvoir l'appliquer aux mesures faites sur un spectre de l'arc au fer, obtenu avec le spectographe lui-même, en considérant particulièrement les raies dans les longueurs d'ondes précises résultent des recherches de Buisson et Fabry. Au repaire de longueur d'onde λ, on associera les trois repères les plus voisins, de longueurs d'ondes  $\Lambda_1, \Lambda_2, \Lambda_3$ . Les valeurs correspondantes de  $N_1^2 - n^2, N_2^2 - n^2, N_3^2 - n^2$  s'en déduiront en appliquant l'équation (3). La relation (4) fournira ensuite trois équations qui feront connaître les B.

La méthode exposée ci-dessus fournit les longueurs d'ondes des raies spectrales d'une étoile, par comparaison directe avec les raies d'un spectre terrestre connu. On se trouve ainsi en possession des données voulues pour évaluer sa vitesse radiale. Mais cette méthode ne s'applique pas seulement à l'étoile particulière dont nous nous sommes occupés jusqu'ici. On peut en faire usage pour tous les astres qui impressionnent les plaques sensibles p et p', en même temps que l'étoile guide, en prenant les dispositions que nous allons indiquer.

Utilisons le collimateur comme lunette photographique, pour relever la région du ciel à étudier, la plaque sensible étant entraînée, d'un mouvement uniforme, avec une vitesse convenable, dans une direction X que nous définirons dans un moment. On arrêtera le mouvement lorsque l'espace parcouru par la plaque atteindra 2<sup>mm</sup>, 5 environ, après avoir eu soin, au milieu de la pose, de masquer l'objectif, pendant quelques instants, de façon que les traînées impressionnées par les étoiles soient interrompues, dans leurs parties centrales, par un intervalle de 1<sup>mm</sup> environ. Tirons un positif sur verre, fortement développé, du cliché obtenu, plaçons-le au foyer du collimateur, la gélatine regardant l'objectif, et illuminons toute sa surface avec la source de comparaison. Si ce diapositif est convenablement orienté, dans son plan, et la direction X bien choisie, les petites fentes à centre opaque,

réalisées photographiquement, pour chacune des étoiles, se verront, à travers l'oculaire l, dans une direction parallèle au fil f, quand on amènera le miroir M dans sa position d'utilisation. D'autre part, les images des étoiles, sur le cliché p', se formeront, au moins approximativement, au centre même des images des fentes correspondant à chacune d'elles, quand le spectrographe ainsi agencé sera dirigé vers la région du ciel, considérée tout à l'heure, et le miroir M réglé, dans sa position d'utilisation, de façon que le repère du fil f bissecte le centre de la fente relative à l'étoile guide, maintenue sous le même repère, pendant la pose. Sur le cliché p, les spectres stellaires seront intercalés au centre de la bande longitudinale non impressionnée traversant chacun des spectres de comparaison.

Des valeurs de I, i,  $\Phi$ ,  $\varphi$ , connues pour l'étoile guide, on déduira, d'après les données fournies par les catalogues, celles qui se rapportent aux étoiles venues sur les clichés. On évaluera également l'angle  $\theta$ , pour chacun de ces astres, dont la vitesse radiale s'obtiendra en combinant, comme il a été expliqué ci-dessus, les mesures faites sur les clichés p et p'.

## PHYSIQUE. — Méthode pour le réglage d'une lunette en autocollimation. Note de M. G. Lippmann.

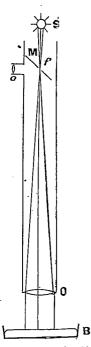
On sait qu'il est parfois nécessaire de régler une lunette en autocollimation, et que ce cas se présente notamment quand on veut déterminer le zénith : la surface réfléchissante est alors celle d'un bain de mercure. La méthode que je vais décrire et que j'ai étudiée expérimentalement me paraît donner une grande précision.

Le réticule employé est une fente à bords très minces et très nets, obtenue en traçant un trait de diamant sur la surface argentée d'une lame de verre M. Cette fente est placée dans le plan focal d'une lunette collimatrice, la face argentée étant du côté de l'objectif O, et la lame est inclinée à 45° environ sur l'axe de la lunette. On éclaire la fente par une source S, et on l'observe latéralement à l'aide d'un oculaire o.

Cela posé, voici comment fonctionne l'appareil:

Si le réglage est parfait, c'est-à-dire si les rayons émergents sont exactement perpendiculaires à la surface du mercure, les rayons réfléchis coïncident avec les rayons incidents et l'image réfléchie de la fente retombe exactement sur celle-ci; les rayons réfléchis ressortent donc par l'ouverture qu'ils avaient traversée, et l'œil n'aperçoit rien : il y a obscurité.

Si, au contraire, le réglage est imparsait, la coıncidence cesse; si, par exemple, la fente est déplacée d'une quantité e vers la droite, son image est déplacée d'une quantité e vers la gauche. La lumière résléchie tombe alors sur l'argenture, est résléchie vers l'œil, et l'on aperçoit de la lumière résléchie; cette image est d'ailleurs éclatante, à cause du pouvoir réslecteur



S, source lumineuse; M, miroir; f, fente; O, objectif; o, oeulaire; B, bain de mercure.

considérable de l'argenture. Pour rétablir le réglage, on déplace micrométriquement soit la fente, soit la lunette tout entière, de manière à rétablir la coıncidence, jusqu'à faire disparaître toute lumière réfléchie.

Quelle précision obtient on dans ces conditions? Pour m'en rendre compte, j'ai fait porter la fente par un chariot à vis micrométrique à tête divisée donnant à peu près le micron.

J'ai constaté qu'en dérangeant, puis en refaisant le réglage, on retombait toujours sur la même position de la fente, presque à 1<sup>µ</sup> près. L'incertitude était environ de 1<sup>µ</sup>, 5, ce qui correspond, pour une longueur focale de 2<sup>m</sup>, à une inexactitude d'environ o", 15.

Il est utile de remarquer que la précision de la méthode ne dépend pas de la finesse de la fente; celle-ci peut avoir une largeur quelconque; le résultat demeure le même que si elle était très fine. En effet, l'image réfléchie a toujours la même largeur que la fente : dans le cas d'un réglage parfait, la coïncidence subsiste entre la fente et son image; les rayons réfléchis sortent tous par la fente, et l'obscurité subsiste pour l'œil de l'observateur.

La fente vient-elle à être déplacée d'une quantité  $\epsilon$  vers la droite, l'image se déplace de  $\epsilon$  vers la gauche; la lumière réfléchie empiète dès lors d'une quantité  $2\epsilon$  sur l'argenture. Cette lumière réfléchie étant renvoyée vers l'œil, l'obscurité disparaît et l'observateur croit voir s'ouvrir une fente vivement éclairée d'une largeur égale à  $2\epsilon$ .

Il est donc inutile de s'astreindre à tracer sur l'argenture une ligne fine; il faut et il suffit que les bords de la fente soient très nets; condition facile à réaliser par un traçage de diamant sur verre argenté (¹).

Théoriquement, la précision de la méthode devrait croître indéfiniment avec l'éclat de la source, car on perçoit l'éclairement qui serait dû à une fente de largeur 2 \(\epsilon\), et \(\epsilon\) peut décroître indéfiniment quand l'éclat de la source augmente. En réalité, l'image réfléchie ne peut être parfaitement nette, parce qu'on se sert d'un objectif qui n'a qu'une perfection limitée; c'est pour cette raison que je n'ai pu atteindre que la précision indiquée plus haut et voisine du micron.

Voici en effet ce qui se passe si la source de lumière est blanche: l'image, au lieu d'être limitée par une droite géométrique, est en réalité bordée par un liseré coloré, en général rouge ou bien vert. Avec un bon objectif, bien achromatisé, ce liseré est trop fin pour être directement perçu; mais quand on fait le réglage comme il a été dit plus haut, l'image géométrique constituée par de la lumière blanche retombe seule sur la fente et disparaît.

Au contraire, le liseré coloré qui le déborde empiète sur l'argenture et devient seul visible. En d'autres termes, lorsque le réglage est parfait, il n'y a plus de lumière blanche visible, mais la fente apparaît comme un fossé noir bordé d'un liseré coloré. On est ainsi averti que la position de réglage est atteinte. Quant à la couleur du liseré, elle dépend de l'achromatisme de l'objectif: il est rouge si la mise au point est parfaite pour les rayons verts; il est vert bleu si l'on est dans le plan focal des rayons rouges.

Le phénomène est alors particulièrement frappant et propre à marquer

<sup>(1)</sup> On peut substituer à la fente un simple point transparent ou bien une petite croix tracée au diamant sur l'argenture,

qu'on est arrivé à la position du réglage; l'aspect est à peu près le même que si l'on observait deux raies fines dans la partie vert bleu du spectre, et la pureté de cette coloration, qui ne ressemble pas à celle de la source, rend

la position de réglage qualitativement facile à observer.

Les observations décrites ci-dessus ont été faites avec de bons objectifs, qui m'ont été obligeamment prêtés par l'Observatoire de Montsouris. Avec de mauvais objectifs, on observe d'autres aberrations, mises en évidence par la réflexion des rayons aberrants sur l'argenture. Ainsi, l'un des objectifs employés, mal monté probablement, présente une dissymétrie au point de vue de l'achromatisme: l'un des bords de la fente paraît rouge, l'autre vert, et les deux couleurs changent de place quand on fait tourner ledit objectif dans sa monture.

Il est à remarquer que l'appareil décrit plus haut peut être considéré comme une variante du dispositif imaginé par Foucault pour contrôler la perfection d'un objectif; un réglage convenable fait disparaître les rayons autocollimés qui donnent l'image théorique, et seuls restent visibles les

rayons aberrants.

On peut conclure de là que la méthode indiquée est d'une précision qui ne peut être dépassée. En effet, du moment qu'on fait usage d'un objectif et des images qu'il fournit, il est clair qu'on dépend de la qualité de l'objectif: on ne peut obtenir plus que ce que cet objectif peut donner. Du moment qu'on réalise un réglage tel que les défauts de l'objectif soient en quelque sorte isolés et mis seuls en évidence, c'est qu'on est arrivé à ce maximum de précision qu'on ne peut dépasser, ou du moins qu'on ne peut dépasser qu'en corrigeant les défauts de l'objectif dont on fait usage.

# MINÉRALOGIE. — Du pouvoir rotatoire dans les cristaux biaxes. Note de M. Fred Wallerant.

Le pouvoir rotatoire des cristaux biaxes est longtemps passé inaperçu parce qu'il est beaucoup plus faible que celui des cristaux uniaxes. Il fallait, pour le constater, employer de gros cristaux difficiles à obtenir et qu'on n'a que rarement à sa disposition. Comme, en outre, les cristallographes, en général, ne croyaient pas à son existence, par suite d'idées théoriques, ils ne firent pas les recherches nécessaires pour le constater.

C'est M. Pocklington qui eut, le premier, la patience de rechercher le pouvoir rotatoire dans de gros cristaux et fut assez heureux pour le trouver.

Il examine, en lumière convergente, homogène, un cristal taillé perpendiculairement à un axe optique; si le pouvoir rotatoire est assez intense, la ligne neutre est interrompue dans le voisinage du pôle de l'axe, mais elle est rétablie par la rotation de l'analyseur d'un angle convenable.

De ce mode d'observation résulte une méthode de mesure qui fut employée par Dufet. Mais cette méthode manque de précision, car il faut juger du degré d'extinction d'une ligne neutre, c'est-à-dire d'une bande étroite se détachant sur un fond éclairé. Aussi ai-je employé la méthode suivante : un microscope dont l'axe est horizontal est placé sur une platine tournant autour d'un axe vertical et d'un axe horizontal; il est disposé pour l'examen en lumière convergente, la lumière étant fournie par un bec Auer placé sur le côté et renvoyée dans l'axe du microscope par une glace sans tain à faces parallèles. D'autre part, à côté du microscope et à portée de l'observateur, se trouve un arc électrique muni d'un diaphragme dont l'ouverture a 2<sup>mm</sup> de diamètre. On vise avec le microscope cette ouverture, dans un miroir situé à 8<sup>m</sup>: les rayons reçus par l'appareil font donc entre eux un angle de 30" au plus.

Le cristal, taillé perpendiculairement à son axe optique, étant placé sur la platine du microscope, on voit simultanément le phénomène en lumière convergente et un point lumineux, provenant des rayons, émis par l'arc, qui ont traversé le cristal parallèlement entre eux à 30" près. En agissant sur la platine qui supporte le microscope, on amène sans difficulté ce point lumineux au centre des anneaux et les rayons sont alors parallèles à l'axe optique.

Si la dispersion des axes optiques est faible, en faisant tourner l'analyseur, on voit le point lumineux prendre toutes les teintes du spectre et, en faisant tomber la lumière sur la fente d'un spectroscope, on voit dans le spectre une bande qui se déplace quand on fait tourner l'analyseur. Si la dispersion est forte, les rayons ne sont parallèles qu'à l'axe d'une seule couleur et la bande noire n'apparaît dans le spectre que quand les vibrations de cette couleur sont éteintes par l'analyseur.

Pour saire les mesures, il est d'ailleurs présérable d'employer des filtres pour les différentes couleurs; ces filtres étant placés de façon à être traversés aussi bien par la lumière venant du bec Auer que par celle venant de l'arc: l'orientation des rayons parallèlement aux axes optiques se fait ainsi avec plus de précision et la rotation se mesure par l'extinction des rayons parallèles.

Je n'indiquerai ici que quelques résultats:

Dans le sucre, suivant l'axe optique perpendiculaire sur h', la rotation de la lumière du sodium est de  $-12^{\circ}$  par centimètre et, suivant l'autre axe, de  $+56^{\circ}$ , au lieu de  $-22^{\circ}$  et  $+64^{\circ}$  obtenus par les auteurs précédents.

Dans le tartrate droit d'ammoniaque et d'antimoine, c'est-à-dire le tartrate obtenu avec l'acide droit en solution, la dispersion des axes est très forte et les rotations pour les différentes couleurs sont les suivantes :

λ. ΄	ρ.
620	 + 139
570	 + 168
536	 + 185
401	 + 249

Pour les tartrates droit et gauche de soude et d'ammoniaque, obtenus en partant de l'acide racémique, les rotations sont égales et de sens contraires.

Pour l'acide racémique, qui est triclinique et centré, on pouvait se demander s'il ne produirait pas des rotations égales et de sens contraires, suivant les deux directions d'un même axe optique. Il n'en est rien, la rotation est nulle dans les deux sens.

Enfin, il est une question d'ordre général qu'il fallait résoudre : on sait que certains corps se trouvent à deux états; dans l'un, ils sont actifs en solution; dans l'autre, inactifs. Tel est le malate d'ammoniaque. Or le malate d'ammoniaque actif m'a donné des cristaux faisant tourner le plan de polarisation de la lumière jaune de  $-11^{\circ}$ , tandis que les cristaux de l'autre malate sont inactifs. Il y a tout lieu de croire d'ailleurs que, si un corps inactif en solution peut donner des cristaux actifs, par contre tous les corps actifs en solution doivent donner des cristaux également actifs.

PARASITOLOGIE. — L'agent du debab d'Algèrie est le Trypanosoma soudanense (Laveran). Note de M. A. LAVERAN.

En 1907, j'ai appelé l'attention sur les ressemblances existant entre les infections expérimentales produites par un trypanosome originaire du Haut-Niger que j'ai décrit sous le nom de *Tr. soudanense* et celles que détermine le trypanosome de l'épizootie algérienne atteignant les dromadaires, et parfois les chevaux, qui est désignée, en général, sous le nom de debab (¹).

<sup>(1)</sup> A. LAYERAN, Ann. de l'Institut Pasteur, t. XXI, mai 1907, p. 347.

La même année, j'ai pu fournir la preuve de l'identité des deux trypanosomiases, grâce à l'obligeance de M. le professeur Vallée, de l'École d'Alfort ('). Deux bovidés qui avaient été inoculés avec le virus du debab ou avec le virus du mal de la Zousfana (identifié au premier), et qui étaient guéris des infections produites par ces virus, se sont montrés complètement réfractaires au *Tr. soudanense*.

En 1912, MM. Ed. et Et. Sergent et Lhéritier, ayant inoculé en Algérie, avec mon virus du *Tr. soudanense*, une chamelle et deux caprins immunisés contre le debab, ont constaté chez ces animaux des infections légères et ils ont conclu de leurs expériences que le trypanosome du debab constituait vraisemblablement une variété du *Tr. soudanense* à laquelle ils ont proposé de donner le nom de *berberum*.

J'ai fait récemment une nouvelle expérience qui a porté :

- 1º Sur une chèvre ayant une immunité solide pour le Tr. soudanense;
- 2º Sur une chevrette servant de témoin;

3° Sur une chèvre ayant une immunité solide pour le surra dont les rapports avec le debab ont été admis par quelques observateurs.

Je me sers toujours du même virus de *Tr. soudanense* qui m'a été fourni par un chien inoculé à Ségou (Haut-Niger) sur un dromadaire et ramené en France par M. Cazalbou au mois d'avril 1906; ce virus est conservé depuis 8 ans bientôt dans mon laboratoire au moyen de passages par cobayes.

Le virus du debab m'a été fourni très aimablement par M. le Dr Ed. Sergent; le cobaye qui m'a été envoyé d'Alger avait été inoculé avec une race de debab originaire de dromadaires nomadisant entre la région Touggourt-Biskra et la région Oued-Athménia-Châteaudun. Je résume les observations des trois chèvres:

1º Une chèvre neuve, du poids de 40kg, est inoculée le 1º mai 1912 avec le Trypanosoma soudanense; à cet effet, on injecte, à la base d'une des oreilles, quelques
gouttes du sang d'un cobaye fortement infecté, diluées dans un peu d'eau physiologique citratée. Le 17 mai, la chèvre a une poussée fébrile, la température monte à
40°,4 (température normale 39°). Pendant les mois de mai et de juin, on constate
encore plusieurs poussées de fièvre, avec des températures de 39°,6 à 40°. Tous les
examens histologiques du sang sont négatifs au point de vue de l'existence des trypanosomes. — 18 juin, deux cobayes reçoivent chacun dans le péritoine 5cm³ du sang de
la chèvre, ils s'infectent. — La chèvre ne paraît pas malade, elle pèse 45ks le 2 juillet
et 48kg le 2 août. — Des animaux d'épreuve (cobayes ou chiens) inoculés les 19 août,

<sup>(1)</sup> A. LAVERAN, Comptes rendus, t. 145,29 juillet 1907, p. 293.

19 octobre, 19 décembre 1912 et 19 février 1913, avec le sang de la chèvre, s'infectent. La température de la chèvre est normale; le poids est de 48ke le 4 janvier 1913, et de 51ke le 1er mars. — Un chien qui a reçu le 7 mai, dans le péritoine, 30cm³ du sang de la chèvre ne s'infecte pas. — 3 août 1913, la chèvre est réinoculée avec le Tr. soudanense; poids: 42ke. — 3 septembre, un chien reçoit dans le péritoine 30cm³ du sang de la chèvre, il ne s'infecte pas; la chèvre est donc guérie de son infection par le Tr. soudanense et elle a l'immunité pour cette trypanosomiase. — 3 novembre 1913, la chèvre est inoculée sous la peau, à la base d'une des oreilles, avec quelques gouttes du sang d'un cobaye infecté de debab, diluées dans de l'eau physiologique citratée. La chèvre pèse 40ke. — La température reste normale pendant les mois de novembre et de décembre; tous les examens du sang sont négatifs. — 27 novembre, un chien reçoit, dans le péritoine, 30cm³ du sang de la chèvre, il ne s'infecte pas. La chèvre a donc l'immunité pour le virus du debab algérien, comme pour le Tr. soudanense, d'où l'on peut conclure à l'identité des deux virus. — 3 décembre, la chèvre va très bien, elle pèse 46ke.

2º Une chevrette du poids de 14<sup>kg</sup> est inoculée, le 3 novembre 1913, dans les mêmes conditions que la chèvre nº 1, à laquelle elle sert de témoin, et avec la même quantité de virus du debab. A la suite de l'inoculation, on n'observe pas de poussées fébriles et tous les examens du sang faits pendant les mois de novembre et de décembre sont négatifs. — Le 29 novembre, un chien reçoit, dans le péritoine, 30<sup>cm³</sup> du sang de la chevrette, il s'infecte et meurt le 14 décembre. La chevrette pèse 15<sup>kg</sup> le 3 décembre, 17<sup>kg</sup> le 5 janvier 1914.

3º Une chèvre, du poids de 48kg, qui a acquis une immunité solide pour le surra, est inoculée le 3 novembre 1913, dans les mêmes conditions que les chèvres 1 et 2, avec le virus du debab. Pendant les mois de novembre et de décembre, il n'y a pas de poussées fébriles et tous les examens du sang sont négatifs, mais un chien qui a reçu, le 28 novembre, dans le péritoine, 30cm³ du sang de la chèvre s'infecte et meurt le 22 décembre. — La chèvre pèse, le 3 décembre, 47kg; même poids le 5 janvier 1914.

Il résulte de ces observations que la chèvre ayant l'immunité pour le Trypanosoma soudanense s'est montrée réfractaire au virus du debab, tandis que la chevrette servant de témoin et la chèvre ayant l'immunité pour le surra, inoculées avec le virus du debab dans les mêmes conditions que la chèvre n° 1, se sont infectées. Le trypanosome du debab doit donc être identifié au Tr. soudanense, il n'a rien de commun avec le Tr. Evansi, agent du surra.

L'expérience antérieure, faite sur deux bovidés à l'École d'Alfort, avait montré que des animaux ayant acquis l'immunité pour le debab étaient devenus réfractaires au *Tr. soudanense*; l'expérience actuelle montre qu'un animal ayant acquis l'immunité pour le *Tr. soudanense* est devenu réfractaire au debab; la démonstration d'identité des deux virus est ainsi complète.

Le Tr. soudanense conservé dans mon laboratoire est un peu plus actif

que le virus du debab algérien; on s'explique ainsi que des animaux ayant l'immunité pour le second de ces virus aient pu être infectés par le premier (expérience de MM. Ed. et Et. Sergent et Lhéritier); cela arrive souvent lorsqu'on expérimente avec des virus de même espèce, mais d'inégale force; c'est pour éviter cette cause d'erreur que les expériences d'identification de deux virus, au moyen de l'immunité qu'ils confèrent l'un pour l'autre, doivent être croisées.

Le PRINCE BONAPARTE fait hommage à l'Académie d'un Mémoire ptéridologique qu'il vient de publier sous le titre de : Fougères du Congo belge de l'Herbier du Jardin botanique de l'État à Bruxelles.

M. J. Boulvin fait hommage, par l'organe de M. L.-E. Bertin, de la 3<sup>e</sup> édition de sa *Théorie des machines thermiques*.

## ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Correspondant pour la Section de Mécanique, en remplacement de M. Gosselet, élu Membre non résident.

Au premier tour de scrutin, le nombre de votants étant 43,

Μ.	$\mathbf{Vasseur}$	obtient	t.		•	,				35	,	suf	fra	ges
M.	G. Friedel	<b>»</b>								6	j	-	))	
M.	Nicklès	))							_	2			.))	

M. Vasseur, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est élu Correspondant de l'Académie.

### CORRESPONDANCE.

M. René Godfroy adresse des remerciments pour la distinction que l'Académie a accordée à ses travaux.

- M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :
- 1º Comité international des Poids et Mesures. Procès-verbaux des séances. Deuxième série. Tome VII: Session de 1913.
- 2° Géologie des chaînes jurassiennes et subalpines de la Savoie, par Joseph Révil. (Présenté par M. Termier.)
- 3° Quelques expériences sur la croissance des algues marines à Roscoff, par M<sup>me</sup> Paul Lemoine. (Présenté par M. L. Mangin.)

GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE. — Sur les courbes à torsion constante. Note de M. Gambier.

1. Soient en axes rectangulaires une courbe (A) à torsion constante  $\tau$ , lieu du point A(x, y, z), (B) l'indicatrice des torsions lieu du point B(c, c', c''), C le cône de sommet O et de directrice (B), ( $\sigma$ ) la directrice plane de C dans le plan z = 1, lieu du point  $\sigma\left(\xi = \frac{c}{c''}, \eta = \frac{c'}{c''}\right)$ , I le cône isotrope de sommet O. Le cône C est algébrique ou unicursal suivant que la courbe (A) est elle-même algébrique ou unicursale.

Réciproquement, à un cône C algébrique ou unicursal donné a priori correspond (sauf translation) une seule courbe (B): les fonctions correspondantes x, y, z s'obtiennent par trois intégrales signalées par divers auteurs et présentent en général une singularité logarithmique pour chaque génératrice commune à C et I. Pour que (A) soit algébrique il faut exprimer que ces singularités n'existent pas; cela suffit ici si (A) est unicursale.

2. Soient  $F(\xi, \eta) = 0$ , l'équation dans son plan de la courbe algébrique  $(\sigma)$ ;  $\xi_0$ ,  $\eta_0$ , une solution commune à  $F(\xi, \eta) = 0$ ,  $1 + \xi^2 + \eta^2 = 0$ . Le point  $\sigma_0(\xi_0, \eta_0)$  est sur la courbe  $(\sigma)$  l'origine d'un cycle de degré p, de classe q. Il compte dans l'intersection des deux courbes pour un entier i, F = 0,  $1 + \xi^2 + \eta^2 = 0$  que j'appelle indice de la génératrice  $O\sigma_0 B_0$ . On a soit i = 2p + r, q = p, soit i = 2p, q = p + s; s et r entiers positifs.

Dans le premier cas on ne peut avoir r=p; cela écarte par exemple le cas i=3. Si  $1 \le r \le p-1$  les trois conditions relatives à  $O\sigma_0B_0$  se réduisent à deux; pour r>p elles ne sont pas réductibles à moins de trois. Dans le second cas i=2p, q=p+s, on a une interprétation géométrique simple pour certains cas : p=1, i=2, par exemple, entraîne q=3 : la généra-

trice  $O\sigma_0 B_0$  est surinflexionnelle pour C: j'ai signale ce fait (Comptes rendus, 10 mars 1913); je suis revenu sur ce fait dans un pli cacheté remis à l'Académie en juillet 1913, montrant que la courhe (B) est coupée en trois points confondus en  $B_0$  par l'une des génératrices isotropes de la sphère. Pour  $s \leq p$  les trois conditions relatives à  $O\sigma_0 B_0$  se réduisent à une; pour  $s \geq p + 1$  elles sont automatiquement vérifiées.

Tous ces résultats sont d'accord avec ceux de M. Darmois (Comptes rendus, 22 décembre 1913); la Note de cet auteur met d'ailleurs en évi-

dence le rôle des trois entiers que j'appelle p, q, i.

Le degré de C étant m, le degré de (A) est  $2m - \sum p$ . Les points à l'infini de(A) sont tous sur le cercle de l'infini, le plan osculateur étant ou isotrope, ou le plan de l'infini (d'une façon générale, tangent au cercle de l'infini).

Une conséquence intéressante est la suivante: Si une surface S algébrique a un système et un seul de lignes asymptotiques à torsion constante, ces courbes sont algébriques, le cône asymptote de S se réduit au cône isotrope (compté un certain nombre de fois). Même résultat si les deux systèmes sont à torsion constante (surfaces à courbure totale constante), pourvu qu'ils soient algébriques.

3. J'ai obtenu un grand nombre de types explicites de courbes (A) unicursales. Elles sont classées d'après le degré du cône C et la nature des génératrices communes à C et I. En me bornant aux courbes réelles, les génératrices s'associent par couples de génératrices imaginaires conjuguées. Si tous les couples ont un indice pair, (B) est unicursale; si tous les couples sauf un, ont un indice pair, (B) est exprimée rationnellement au moyen de t et d'un radical carré portant sur un trinome du second degré en t; disons alors que (B) est mixte; on peut l'exprimer rationnellement au moyen d'un nouveau paramètre; si deux couples au moins ont un indice impair, (B) n'est plus unicursale. Tous les exemples jusqu'ici connus se rapportaient au cas d'une indicatrice (B) unicursale ou mixte : j'ai pu obtenir des indicatrices (B) non unicursales, réelles.

Je me suis tivré à une étude détaillée des courbes (B) qui possèdent un plan ou un axe de symétrie, ou qui par une rotation de  $\frac{2\pi}{n}$  autour de Oz reviennent coïncider avec elles-mêmes. J'ai démontré dans ce dernier cas que si (B) est de degré 2(hn+p), ne donnant que deux génératrices communes à C et I, q=p, i=2(hn+p), on a une infinité de courbes (A) dépendant de 2h+1 paramètres, réelles si p < hn, toutes imaginaires si p > hn (p et n sont premiers entre eux).

J'ai enfin obtenu une transformation particulière qui permet de déduire d'une courbe (A) connue une infinité de courbes (A<sub>1</sub>) unicursales et à torsion constante également, dépendant d'un aussi grand nombre de paramètres qu'on veut et d'un degré aussi élevé qu'on veut. Dans cette transformation, tous les couples communs à C et I, sauf un, sont ainsi modifiés: les deux génératrices G et G' du couple sont remplacées chacune par n génératrices isotropes  $\gamma_1, \gamma_2, \ldots, \gamma_n$  pour  $G; \gamma', \gamma'_1, \ldots, \gamma'_n$  pour G', l'indice commun de G et G' étant l'indice des nouvelles génératrices  $\gamma_1, \gamma'_1, \gamma'_2, \ldots, \gamma'_n$ . Quant au dernier couple, il est remplacé par un couple de génératrices conjuguées sur I dont l'indice est au moins égal, mais de même parité. Si donc on connaît une courbe (A) relative à un cône C ayant une directrice (B) mixte et au moins quatre génératrices communes avec I (j'en ai obtenu), on en déduit une courbe (A<sub>1</sub>) relative à une directrice (B<sub>1</sub>) non unicursale.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur une propriété des fonctions à nombres dérivés finis. Note de M. Arnaud Densoy, présentée par M. Émile Picard.

J'ai donné, il y a deux ans, dans les présents Comptes rendus (t. 154), un procédé de calcul permettant de remonter d'une fonction dérivée quelconque à l'une de ses primitives. Ma méthode repose sur les deux théorèmes 'suivants:

1° Si l'on considère un ensemble parfait P et uniquement les valeurs prises sur P par une fonction dérivée finie f, l'ensemble des points de P, au voisinage desquels f n'est pas bornée, est non dense sur P.

C'est là un cas particulier de ce théorème, que toute fonction limite de fonctions continues, considérée sur un ensemble parfait quelconque P, n'admet une discontinuité supérieure à un nombre positif arbitraire qu'en un ensemble non dense sur P, proposition considérée à tort, par certains, comme très cachée, alors que seule, la réciproque, énoncée avec la directe, pour la première fois, par M. Baire, présente de très profondes difficultés de démonstration.

2º Si dans chaque intervalle i contigu à P, on calcule l'oscillation w de F, primitive de f, l'ensemble des points de P, au voisinage desquels la série des

quantités w (en infinité dénombrable) diverge, est non dense sur P (Comptes rendus, t. 154, p. 1077).

On m'a demandé à diverses reprises la démonstration de ce théorème, qui m'avait paru assez simple pour le publier sans le justifier. Voici la preuve que j'ai déjà indiquée aux personnes qui ont bien voulu s'en informer auprès de moi.

Je rappelle d'abord que la série  $\omega$  est dite converger au voisinage d'un point M de P, s'il existe un certain intervalle J contenant M et tel que la série des  $\omega$  correspondant aux i intérieurs à J converge. La non-existence de J définit le cas de la divergence des  $\omega$  en M.

D'abord  $\alpha$  et  $\beta$  étant les extrémités de i, le maximum de chacune des deux quantités

$$|\mathbf{F}(x) - \mathbf{F}(\alpha)|$$
 et  $|\mathbf{F}(\beta) - \mathbf{F}(x)|$ ,

où x varie de  $\alpha$  à  $\beta$  surpasse  $\frac{w}{2}$ . En effet, w est, par hypothèse, le maximum de la différence de F(x) - F(x'), x et x' étant arbitraires dans i, quantité inférieure à

$$|\mathbf{F}(x) - \mathbf{F}(\alpha)| + |\mathbf{F}(x') - \mathbf{F}(\alpha)|.$$

Soient donc  $\mu$  le maximum de  $|F(x) - F(\alpha)|$  et pareillement  $\mu'$  celui de  $|F(\beta) - F(x)|$ .  $\mu$  et  $\mu'$  sont l'un et l'autre supérieurs à  $\frac{\omega}{2}$  et d'ailleurs inférieurs à  $\omega$ . Les séries  $\mu$  et  $\omega$  divergent ou convergent simultanément.

Cela étant, calculons le quotient  $\frac{\mu}{i}$  pour chaque intervalle. Supposons que ce nombre soit la valeur d'une certaine fonction  $\varphi$  constante sur l'intervalle i correspondant. Il est évident que les points au voisinage desquels cette fonction est bornée sont des points de convergence pour la série  $\mu$ . Si donc nous montrons que l'ensemble des points de P au voisinage desquels  $\varphi$  n'est pas bornée est non dense sur P, la proposition sera établie. L'hypothèse opposée est qu'il existe un intervalle  $\omega$  contenant des points de P et tel qu'au voisinage de chacun de ceux-ci, il existe, quel que soit A, un intervalle i contigu à P et donnant un nombre  $\mu$  supérieur à Ai.

Soit  $A_n$  un nombre positif croissant indéfiniment avec n. Il existe dans  $\omega$  un intervalle  $i_1$  d'extrémités  $\alpha, \beta$ , et dans  $i_1$  un point  $\xi$ , où

$$|F(\xi_1) - F(\alpha_1)| > A_1 i_1 > A_1 |\xi_1 - \alpha_1|$$
.

A cause de la continuité de F, il existe un intervalle  $\alpha'_i \alpha_i$  adjacent à  $i_i$  et en

chaque point duquel on aura

$$|F(\xi_1) - F(x)| > A_1 |\xi_1 - x|.$$

Dans  $\alpha'_1\alpha_1$ , intervalle situé dans  $\omega$  et contenant des points de P, puisqu'il est adjacent à  $i_1$ , il existe un intervalle  $i_2$  d'extrémités  $\alpha_2\beta_2$  et dans  $i_2$ un point  $\xi_2$  où

$$|\mathbf{F}(\xi_2) - \mathbf{F}(\alpha_2)| > \mathbf{A}_2 i_2,$$

donc un intervalle  $\alpha'_2 \alpha_2$  adjacent à  $i_2$ , situé dans  $\omega$ , contenant des points de P, en chaque point duquel

$$|F(\xi_2) - F(x)| > A_2 |\xi_2 - x|.$$

En continuant ainsi, on détermine une suite d'intervalles  $\alpha_n \alpha'_n$ , chacun situé dans le précédent, chacun contenant des points de P et un point  $\xi_{n-1}$  intérieur à  $\alpha_n \alpha'_n$  tels que, en tout point  $\alpha$  de  $\alpha_{n+1} \alpha'_{n+1}$ , on a

$$||\mathbf{F}(\xi_n) - \mathbf{F}(x)|| > \mathbf{A}_n ||\xi_n - x||.$$

Les intervalles  $\alpha_{n+1}$   $\alpha'_{n+1}$  tendent vers un point de P, situé dans eux tous et où, évidemment, la fonction F ne peut pas avoir une dérivée finie.

On prouverait même, sans aucune difficulté, l'impossibilité que deux nombres dérivés de F pour un même côté soient finis en tout point de P, si l'ensemble des points de divergence de la série  $\omega$  est dense sur P.

Le même genre de raisonnements conduit à l'énoncé suivant :

Considérons la fonction  $\psi(x)$  nulle sur P et égale, dans chaque intervalle contigu à P, à l'excès de F sur la fonction linéaire coincidant avec F aux extrémités de ce même intervalle.  $\psi$  possède en tout point de deuxième espèce de P une dérivée nulle, et l'ensemble des points (extrémités d'intervalles contigus) où  $\psi$  a un nombre dérivé surpassant en valeur absolue  $\varepsilon > 0$  est non dense sur P.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur des transformations de fonctions qui font converger leurs séries de Fourier. Note de M. Jules Pál, présentée par M. Émile Picard.

Soit f(t) une fonction continue de période  $2\pi$ . On sait que la série de Fourier de f(t) peut être divergente aux points d'un ensemble partout dense ou bien qu'elle peut converger partout sans que la convergence soit

uniforme. Dans cet ordre d'idées, M. Fejér m'a proposé la question suivante: Existe-t-il une transformation biunivoque et continue de la variable, changeant la fonction dans une autre de même période 2 de sorte que cette nouvelle fonction admette une série de Fourier uniformément convergente? J'ai réussi à donner à cette question une réponse presque affirmative. Je vais en effet démontrer le théorème suivant :

Soit f(t) une fonction continue de période  $2\pi$ . Il existe alors une transformation biunivoque et continue  $t = \mu(r), r = \nu(t)$  avec  $\mu(0) = \nu(0) = 0$ ,  $\mu(2\pi) = \nu(2\pi) = 2\pi$  telle que la série de Fourier de  $f[\mu(r)]$  converge uniformément dans chaque intervalle  $(\rho_0, 2\pi - \rho_0)$ , le nombre  $\rho_0 > 0$  étant aussi petit qu'on veut.

Tout d'abord, je construis une courbe simple fermée (au sens de Jordan) u = F(t), v = G(t) comme il suit : pour  $o \le t \le \pi$  soit F(t) = f(2t), G(t) = t. On obtient un arc ouvert qu'on peut compléter par une courbe simple fermée, en posant par exemple

$$F(t) = F(\pi) + c(t - \pi), \qquad G(t) = \pi \qquad \text{pour } \pi \leq t \leq \frac{4}{3}\pi;$$

$$F(t) = F\left(\frac{4}{3}\pi\right), \qquad G(t) = 5\pi - 3t \qquad \text{pour } \frac{4}{3}\pi \leq t \leq \frac{5}{3}t;$$

$$F(t) = F(0) + c(2\pi - t), \qquad G(t) = 0 \qquad \text{pour } \frac{5}{3}\pi \leq t \leq 2\pi,$$

enfin,

$$F(t) = F(0) + c(2\pi - t),$$
  $G(t) = 0$  pour  $\frac{5}{3}\pi \le t \le 2\pi$ ,

le nombre c > 0 étant choisi assez grand pour que  $F\left(\frac{4}{3}\pi\right)$  soit plus grand que max. f(t). Or, la région entourée par la courbe que nous venons de définir, la courbe inclue, peut être représentée d'une manière biunivoque et continue sur le domaine circulaire  $|z| \le 1$  et cela de telle sorte que la représentation soit conforme en tout point intérieur (1). La fonction  $\varphi(z)$  effectuant cette représentation est holomorphe pour  $|z| < \tau$  et continue pour  $|z| \le \tau$ . D'après un théorème de M. Fejér, la série de puissances

$$\varphi(z) = c_0 + c_1 z + c_2 z^2 + \dots$$

est uniformement convergente, même sur le cercle |z|=1 (2). Posons

$$\varphi(e^{i\vartheta}) = \varphi_1(\Im) + i \varphi_2(\Im).$$

<sup>(1)</sup> Voir CARATHEODORY, Mathem. Annil., t. LXXIII, 1913, p. 305.

<sup>(2)</sup> Voir Fejer, Comptes rendus, t. 156, 1913, p. 46.

La correspondance des paramètres t et  $\Im$  est exprimée par  $t = m(\Im)$ . En choisissant convenablement les axes des coordonnées dans le plan du cercle, la fonction  $m(\Im)$  sera toujours croissante, aura la période additive  $2\pi$ ; enfin, on aura aussi m(0) = 0.

La représentation des deux figures donne l'identité  $F[m(\Im)] \equiv \varphi_i(\Im)$  et cette fonction sera représentée par sa série de Fourier, qui converge uniformément (loc. cit., 2).

Soit maintenant  $m(\mathfrak{S}_0) = \pi$ ,  $0 < \mathfrak{S}_0 < 2\pi$ . Pour les valeurs  $0 \le \mathfrak{S} \le \mathfrak{S}_0$ , on a  $\varphi_1(\mathfrak{S}) = F[m(\mathfrak{S})] = f[2m(\mathfrak{S})]$ . Par conséquent, la fonction  $f[2m(\mathfrak{S})] = \psi(\mathfrak{S})$  remplit, uni formément pour les valeurs  $0 < \gamma \le \mathfrak{S} \le \mathfrak{S}_0 - \gamma$ , la condition suivante (1):

Étant donné un nombre  $\omega_0 > 0$ , d'ailleurs quelconque, il existe deux nombres  $\varepsilon_0$  et  $\delta_0$  tels qu'on a

$$\left| \int_0^{\varepsilon_0} \left[ \psi(\Im + \alpha) + \psi(\Im - \alpha) - 2\psi(\Im) \right] \sin \frac{\alpha}{\delta} \frac{1}{\alpha} d\alpha \right| < \omega_0,$$

pour toutes les valeurs  $0 < \delta < \delta_0$ .

Posons enfin

$$\Im = \frac{\Im_0}{2\pi}r$$
 et  $2m\left(\frac{\Im_0}{2\pi}r\right) = \mu(r)$ .

Pour les valeurs  $\frac{2\pi}{\Im_0} \gamma \le r \le 2\pi - \frac{2\pi}{\Im_0} \gamma$ , la fonction  $f[\mu(r)]$  remplit uniformément la condition citée au moment. Cette condition est suffisante pour que la série de Fourier soit uniformément convergente (loc. cit., 3). Par suite, en posant  $\gamma = \frac{\beta_0 \Im_0}{2\pi}$ , le théorème est démontré.

D'ailleurs, la série de Fourier de  $f[\mu(r)]$  converge aussi, d'après une remarque que je dois à M. F. Riesz, pour r = 0. L'intégrale

$$\int_0^{\varepsilon_0} [\psi(\alpha) + \psi(m\alpha) - 2\psi(0)] \sin\frac{\alpha}{\delta} \cdot \frac{1}{\alpha} d\alpha$$

est égale, en effet, à la somme

$$\int_0^{\varepsilon_0} [\varphi_1(\alpha) - \varphi_1(\alpha)] \sin \frac{\alpha}{\delta} \cdot \frac{1}{\alpha} d\alpha + \int_{-\varepsilon_0}^0 [\varphi_1(\Im_0 + \alpha) - \varphi_1(\Im_0)] \sin \frac{\alpha}{\delta} \cdot \frac{1}{\alpha} d\alpha.$$

et ces deux intégrales tendent vers zéro avec ô.

<sup>(1)</sup> Voir par exemple CH. DE LA VALLEE Poussin, Cours d'Analyse, t. II, 1912, p. 145.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur quelques mesures dans l'espace fonctionnel. Note de MM. Ph. Frank et G. Pick, présentée par M. Émile Picard.

Dans ce qui suit on considère des fonctions réelles d'une variable réelle, qui varie dans l'intervalle de o à 1. Les fonctions supposées positives et convexes (plus exactement non concaves), c'est-à-dire  $x_1 < x_2 < x_3$  étant trois valeurs entre o et 1, et  $\varphi(x)$  une de ces fonctions, on doit toujours avoir

$$\begin{vmatrix} \mathbf{I} & x_1 & \varphi(x_1) \\ \mathbf{I} & x_2 & \varphi(x_2) \\ \mathbf{I} & x_3 & \varphi(x_3) \end{vmatrix} \leq \mathbf{0}.$$

Les fonctions sont d'ailleurs supposées normées, c'est-à-dire qu'on a

$$\int_0^1 \varphi^2 dx = 1.$$

Spécialement, il s'agira de telles fonctions monotones, soit croissantes, soit décroissantes, ou de fonctions symétriques relativement à la droite  $x = \frac{1}{2}$ .

La représentation de toutes ces fonctions comme points d'un espace fonctionnel (¹) est fort utile. Dans un tel espace, les fonctions normées se trouvent sur la sphère du rayon 1 autour de l'origine. C'est la distance sphérique des deux fonctions  $\varphi$ ,  $\psi$  (savoir le plus petit arc positif  $\Im$  satisfaisant à l'équation

$$\cos \Im = \int_{0}^{1} \varphi \psi dx$$

à laquelle s'appliquent les propositions suivantes :

I. La distance sphérique entre une fonction convexe normée quelconque et la fonction  $\varphi = \iota$  est tout au plus égale à  $\frac{\pi}{6}$ .

I a. La distance sphérique de deux fonctions positives convexes normées quelconques est tout au plus égale à  $\frac{\pi}{3}$ , et cette borne n'est atteinte que pour les fonctions  $\phi = x\sqrt{3}$ ,  $\psi = (x-x)\sqrt{3}$ .

<sup>(1)</sup> Cf. Kowalewski, Comptes rendus, t. 151, 1910, p. 1338.

II. La distance sphérique entre une fonction positive convexe croissante (plus exactement non décroissante) normée et la fonction  $\varphi = \frac{1+x\sqrt{3}}{\sqrt{2}+\sqrt{3}}$  est tout au plus égale à  $\frac{\pi}{12}$ .

II a. La distance sphérique de deux fonctions positives convexes croissantes normées est tout au plus égale à  $\frac{\pi}{6}$ , et cette borne n'est atteinte que pour les fonctions  $\varphi = x\sqrt{3}$ ,  $\psi = 1$ .

Les propositions II et II a valent aussi pour les fonctions décroissantes, et d'ailleurs pour les fonctions symétriques.

Pour démontrer ces propositions, on constatera d'abord les faits suivants. Le cosinus de la distance sphérique entre une fonction  $\varphi$  quelconque et la fonction  $\psi = \mathfrak{r}$  est donné par l'aire de la courbe  $y = \varphi(x)$  au-dessus du segment  $\pi$  de l'axe des abscisses. La valeur de l'intégrale  $\int_{-\infty}^{\infty} x \varphi dx$  est le moment statique de ladite aire relativement à l'axe des y. Le moment statique de ladite aire relativement à l'axe des x est égale à 2 à cause de la normalité.

S'il s'agit, par exemple, de la démonstration de II, on déterminera une fonction auxiliaire  $\chi$  composée de deux pièces rectilignes, dont l'aire soit égale à l'aire de la fonction donnée  $\varphi$ , dont le moment statique relativement à l'axe des  $\gamma$  soit inférieure ou tout au plus égale au moment de la fonction  $\varphi$ ; problème qu'on résout facilement en considérant la situation des centres de gravité desdites aires. Alors la distance sphérique entre  $\varphi$  et  $\psi = \frac{1+x\sqrt{3}}{\sqrt{2}+\sqrt{3}}$  sera tout au plus égale à celle entre  $\chi$  et  $\psi$ . Mais on peut démontrer, par des considérations élémentaires, que cette dernière distance ne peut surpasser la valeur  $\frac{\pi}{2}$ .

On peut faciliter les calculs, qui sont exigés dans les démonstrations dont un exemple vient d'être ébauché ici, en réfléchissant que trois fonctions normées, comme points de l'espace fonctionnel, constituent un triangle sphérique au sens commun du mot, dont les côtés sont les distances sphériques (définies plus haut) de ces fonctions, ainsi qu'on peut utiliser toutes les propositions et formules de la trigonométrie sphérique.

Remarquons finalement que les propositions annoncées ne sont que cas spéciaux d'un théorème plus général que nous indiquerons dans une autre occasion.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur les zéros de la fonction ζ(s) de Riemann. Note (¹) de MM. H. Bohr et E. Landau, présentée par M. J. Hadamard.

Dans le Tome XXXVII (1914) des Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo, nous déduisons d'un nouveau théorème général sur les séries de Dirichlet le fait suivant : Si  $\chi(m)$  désigne un caractère (mod. k), le nombre N(T) des zéros de la fonction

$$L(s) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\chi(m)}{m^s}$$

situés dans le domaine  $\sigma \ge \frac{1}{2} + \delta$ ,  $r \le t \le T$  est, quel que soit  $\delta$  fixe et positif, O(T). Aujourd'hui nous allons, en utilisant des propriétés spéciales de L(s), remplacer ce O par o.

LEMME I: Soit 0 < r < R, A > 0. Il existe un nombre K = K(r, R, A) ayant la propriété suivante : Toute fonction F(z) = F(u + vi), régulière pour  $|z| \le R$  et telle que |F(0)| > A, n'a pas, pour  $|z| \le r$ , plus de  $K \int \int_{|z| \le R} |F(z) - 1|^2 du dv$  zéros.

Démonstration: Soit n le nombre des zéros appartenant au cercle  $|z| \le r$  et n > 0. Alors il existe un nombre  $K_1 = K_1(r, R) > 0$  tel que

$$\int\limits_{|z| \leq R} |F(z) - I|^2 du dv > K_1;$$

car, zo désignant un des n zéros,

$$\begin{split} & \iint\limits_{\|z\| \leq \mathbb{R}} |\mathbf{F}(z) - \mathbf{I}|^2 \, du \, dv > \iint\limits_{\|z - z_0\| \leq \mathbb{R} - r} |\mathbf{F}(z) - \mathbf{I}|^2 \, du \, dv \\ & = \int_0^{\mathbb{R} - r} \rho \, d\rho \int_0^{2\pi} |\mathbf{F}(z_0 + \rho \, e^{\phi i}) - \mathbf{I}|^2 \, d\phi \geq 2\pi \int_0^{\mathbb{R} - r} \rho \, d\rho = \mathbf{K}_1. \end{split}$$

Il suffit donc de trouver  $n_0 = n_0(r, R, A)$  et  $K_2 = K_2(r, R, A)$  tels que, pour  $n \ge n_0$ ,

$$n < \mathbb{K}_2 \int \int_{|z| \leq \mathbb{R}} |F(z) - \mathbf{1}|^2 du dv.$$

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 22 décembre 1913.

Or, d'après l'inégalité connue de M. Jensen, pour  $\frac{r+R}{2} \leq \rho \leq R$ ,

$$n \log \frac{r + R}{2r} + \log A < \log \frac{\rho^{n} |F(0)|}{r^{n}} \le \frac{1}{2\pi} \int_{0}^{2\pi} \log |F(\rho e^{\varphi i})| d\varphi$$

$$\le \frac{1}{2\pi} \int_{0}^{2\pi} \log (1 + |F(\rho e^{\varphi i}) - 1|) d\varphi \le \frac{1}{2\pi} \int_{0}^{2\pi} |F(\rho e^{\varphi i}) - 1| d\varphi$$

$$\le \frac{1}{4\pi} \int_{0}^{2\pi} (1 + |F(\rho e^{\varphi i}) - 1|^{2}) d\varphi;$$

done, pour  $n \ge n_0 = n_0(r, R, A)$ ,

$$\int_0^{2\pi} |F(\rho e^{\varphi i}) - 1|^2 d\varphi > n \log \frac{r+R}{2r},$$

$$\int\int_{|z| \leq R} |F(z) - 1|^2 du d\varphi > n \log \frac{r+R}{2r} \int_{\frac{r+R}{2}}^R \rho d\rho = \frac{n}{K_2}.$$

LEMME II: Soit la série  $f(s) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{a_m}{m^s}$  convergente pour  $\sigma > 0$ ,  $0 < \delta < 1$  et E > 1. Alors on a, uniformément pour  $\frac{1+\delta}{2} \le \alpha \le E$ ,

$$\lim_{\mathbf{T}=\infty}\frac{1}{2\mathbf{T}}\int_{-\mathbf{T}}^{\mathbf{T}}|f(\alpha+ti)|^2dt=\sum_{m=1}\frac{|a_m|^2}{m^{2\alpha}}\left(\leq \sum_{m=1}^{\infty}\frac{|a_m|^2}{m^{1+\delta}}\right).$$

Démonstration: Pour a fixe, c'est un théorème connu de M. Schnee (voir p. 799 du Handbuch de Landau). Pour a variable, la méthode de M. Schnee conduit aussi aisément à notre énoncé, ce que nous détaillons en quelques lignes dans notre Note aux Rendiconti citée plus haut.

Démonstration de N(T) = o(T): On peut supposer que le nombre positif donné  $\delta$  est  $<\frac{1}{2}$ . Nous entendons par M un entier quelconque positif et nous posons, pour  $\sigma > 1$ ,

$$\mathbf{L}_{\mathbf{M}}(s) = \mathbf{L}(s) \prod_{p \leq p_{\mathbf{M}}} \left(\mathbf{I} - \frac{\chi(p)}{p^{s}}\right) = \prod_{p > p_{\mathbf{M}}} \frac{\mathbf{I}}{\mathbf{I} - \frac{\chi(p)}{p^{s}}},$$

fonction régulière dans tout le plan, sauf peut-être s=1 et possédant, dans le demi-plan  $\sigma > 0$ , les mêmes zéros que L (s). Posons encore

$$F_{M}(s) = (1-2^{1-s})(L_{M}(s)-1) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{a_{m}}{m^{s}},$$

série de Dirichlet convergente pour σ>0. On a

$$a_m = 0$$
 pour  $m < p_{M+1}$ ,  
 $|a_m| \le 3$  pour  $m \ge p_{M+1}$ .

Choisissons  $\sigma' = \sigma'(\delta) > 2$  tel que

$$R = R(\delta) = \sigma' - \left(\frac{I}{2} + \frac{\delta}{2}\right)$$

soit entier et que le cercle de centre

$$s_0 = \sigma' + \left(\tau + \frac{1}{2}\right)i$$

et passant par

$$\frac{1}{2} + \delta + \tau i$$
 et  $\frac{1}{2} + \delta + (\tau + 1)i$ 

ne rencontre pas la droite  $\sigma = \frac{1}{2} + \frac{\delta}{2}$ . Soit  $r = r(\delta)$  le rayon de ce cercle, inférieur à R. On a, d'après le lemme II, pour  $T \ge T_1 = T_1(M, \delta, k, \chi) > 1$ ,

$$\int_{\frac{1+\delta}{2}}^{\sigma'+R} d\sigma \int_{-T-\frac{1}{2}-R}^{T+\frac{1}{2}+R} |F_{M}(s)|^{2} dt \leq 2R.3T \sum_{m=1}^{\infty} \frac{|\alpha_{m}|^{2}}{m^{1+\delta}} \leq 54RT \sum_{m=p_{M+1}}^{\infty} \frac{1}{m^{1+\delta}} = \eta_{M}T,$$

où,  $\delta$ , k,  $\chi$  étant fixes,  $\eta_M = \eta(M, \delta)$  tend vers zéro pour  $M = \infty$ .

Construisons les cercles  $\Gamma_{\nu}(\nu \text{ entier})$  de rayon  $\frac{1}{9}$  autour des zéros

$$z_{\nu} = 1 + \frac{2\nu\pi}{\log 2}i$$
 de  $1 - 2^{1-s}$ .

Dans tout le reste du plan, on a évidemment

$$|\mathfrak{l}-2^{1-s}|>c,$$

où c est une constante absolue positive. Donc, pour le domaine  $\mathrm{D}(\mathrm{T})$  constitué par le rectangle

$$\frac{1}{2} + \frac{\delta}{2} = \sigma' - \mathbf{R} \leq \sigma \leq \sigma' + \mathbf{R}, \qquad -\mathbf{T} - \frac{1}{2} - \mathbf{R} \leq t \leq \mathbf{T} + \frac{1}{2} + \mathbf{R},$$

les cercles exclus,

$$\int_{\mathbf{D}_{\mathbf{r}}(\mathbf{T})} |\mathbf{L}_{\mathbf{M}}(s) - \mathbf{I}|^2 d\sigma dt \stackrel{\leq}{=} \frac{\gamma_{\mathbf{M}}}{c^2} \mathbf{T}.$$

Or,  $L_{M}(s) - r$  étant régulier dans les cercles  $\Gamma_{\nu}$  avec  $\nu \gtrsim 0$ , on a,  $\nu$  parcou-

rant dans Y les entiers go tels que l'ordonnée de z, fait partie de l'intervalle

$$\begin{split} &-T-I-R \leq t \leq T+I+R, \\ &\sum_{|s-z_{v}| \leq \frac{1}{9}} |L_{M}(s)-I|^{2} \, d\sigma \, dt \leq \sum_{|s-z_{v}| \leq \frac{2}{9}} |L_{M}(s)-I|^{2} \, d\sigma \, dt \\ &\leq \int_{B(T+1)} |L_{M}(s)-I|^{2} \, d\sigma \, dt \leq \frac{r_{M}}{c^{2}} \, (T+I). \end{split}$$

Par suite, toujours pour  $T \ge T_1$ ,

$$\int_{\frac{1}{2}+\frac{\delta}{2}}^{\sigma'+R} d\sigma \int_{1}^{T+\frac{1}{2}+R} |L_{\mathbf{M}}(s)-\mathbf{I}|^{2} dt \leq \frac{\eta_{\mathbf{M}}}{c^{2}} (2T+\mathbf{I}) \leq \frac{3\eta_{\mathbf{M}}}{c^{2}} T.$$

Appliquons maintenant, pour  $\tau > R - \frac{1}{2}$ , le lemme I à la fonction  $F(z) = L_M(s_0 + z) = L_M\left(\sigma' + \left(\tau + \frac{1}{2}\right)i + z\right)$  et aux nombres r, R qui précèdent. Nous obtenons, à cause de

$$|F(o)| = |L_M(s_0)| \stackrel{\geq}{=} 1 - \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n^2} = 2 - \frac{\pi^2}{6} = A > 0,$$

le résultat suivant : Le nombre des zéros de  $L_{M}(s)$  dans le cercle  $|s-s_{0}| \leq r$ , donc aussi le nombre des zéros de  $L_{M}(s)$  dans le domaine

$$\sigma \stackrel{>}{=} \frac{1}{2} + \delta, \qquad \tau \stackrel{\leq}{=} t \stackrel{\leq}{=} \tau + 1$$

est

$$\leq K(r, R, A) \int_{|s-s_0| \leq R} |L_M(s) - I|^2 d\sigma dt \leq K(r, R, A) \int_{\frac{1}{2} + \frac{\delta}{2} \leq \sigma \leq \sigma' + R} |L_M(s) - I|^2 d\sigma dt.$$

$$\tau + \frac{1}{2} - R \leq t \leq \tau + \frac{1}{2} + R$$

Donc, pour 
$$T > R + 1$$
,

$$\begin{split} \mathbf{N}(\mathbf{T}) & \leq \mathbf{N}(\mathbf{R} + \mathbf{1}) + \mathbf{K}(r, \mathbf{R}, \mathbf{A}) \sum_{\tau = \mathbf{R} + 1} \int_{\frac{1}{2} + \frac{\delta}{2} \leq \sigma \leq \sigma' + \mathbf{R}} \int_{\mathbf{T} + \frac{1}{2} - \mathbf{R} \leq t \leq \tau + \frac{1}{2} + \mathbf{R}} \int_{\mathbf{T} + \frac{1}{2} - \mathbf{R} \leq t \leq \tau' + \mathbf{R}} |\mathbf{L}_{\mathbf{M}}(s) - \mathbf{I}|^{2} d\sigma dt \\ & \leq \mathbf{N}(\mathbf{R} + \mathbf{I}) + \mathbf{K}(r, \mathbf{R}, \mathbf{A}) \cdot 2\mathbf{R} \int_{\frac{1}{2} + \frac{\delta}{2} \leq \sigma \leq \sigma' + \mathbf{R}} |\mathbf{L}_{\mathbf{M}}(s) - \mathbf{I}|^{2} d\sigma dt . \end{split}$$

$$& \leq \mathbf{N}(\mathbf{R} + \mathbf{I}) + \mathbf{K}(r, \mathbf{R}, \mathbf{A}) \cdot 2\mathbf{R} \int_{\frac{1}{2} + \frac{\delta}{2} \leq \sigma \leq \sigma' + \mathbf{R}} |\mathbf{L}_{\mathbf{M}}(s) - \mathbf{I}|^{2} d\sigma dt .$$

$$& \leq \mathbf{I} \cdot \mathbf$$

110

Par suite, pour  $T \ge R + r + T$ ,

$$N(T) \leq N(R+1) + K(r, R, A) \frac{6 \bar{\eta}_M R}{c^2} T.$$

Donc

$$\limsup_{T=\infty} \frac{N(T)}{T} \leq \frac{6RK(r, R, A)}{c^2} \, \eta_M.$$

Ceci est vrai pour tous les entiers M > 0; or,  $\eta_M$  tend,  $\delta$ , k,  $\chi$  fixes, vers zéro, pour  $M = \infty$ . Donc

 $\lim_{T=\dot{\infty}}\frac{N(T)}{T}=0,$ 

ce qu'il fallait démontrer.

Corollaire. — Pour tout  $\delta > 0$ , le nombre des racines de  $\zeta(s)$  dans le domaine

$$\sigma \geq \frac{1}{2} + \delta, \qquad -T \leq t \leq T$$

est

Donc le nombre des racines de  $\zeta(s)$  dans le domaine

 $\frac{1}{2} - \delta \leq \sigma \leq \frac{1}{2} + \delta, \qquad -T \leq t \leq T$ 

est

$$\frac{1}{\pi} \operatorname{T} \operatorname{og} \mathbf{T} - \frac{1 + \log_2 \pi}{\pi} \mathbf{T} + o(\mathbf{T}).$$

CINÉMATIQUE. — Sur un mouvement doublement décomposable.

Note de M. R. BRICARD.

Dans une Note récente ('), M. G. Kœnigs a fait connaître un mouvement doublement décomposable relié au mécanisme de M. G.-T. Bennett. On peut faire dériver du même mécanisme un mouvement doublement décomposable d'une nature différente.

Traçons dans un plan un triangle ABC et une droite X, et soient  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  les symétriques de A, B, C par rapport à X. Soit D' un point quelconque de X. Construisons le tétraèdre ABCD, le sommet D étant tel qu'on ait

$$DA = B\gamma = C\beta$$
,  $DB = C\alpha = A\gamma$ ,  $DC = A\beta = B\alpha$ .

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 157, séance du 24 novembre 1913, p. 988.

On peut trouver sans ambiguité des points A', B' et C', respectivement dans les faces BCD, CAD, ABD, tels qu'on ait

(1) 
$$\begin{cases} A'D = B'C = C'B = D'A = l, \\ A'C = B'D = C'A = D'B = m, \\ A'B = B'A = C'D = D'C = n. \end{cases}$$

On reconnaît que chacun des deux tétraèdres ABCD et A'B'C'D' est inscrit et circonscrit à l'autre (configuration de Möbius). En outre, les égalités (1) montrent que AC'BD', D'BA'C, CA'DB', B'DC'A, AB'CD', A'BC'D sont six parallélogrammes gauches. L'ensemble de la figure forme ce qu'on peut appeler un parallélépipède gauche à trièdres aplatis. Si l'on se donne les trois longueurs l, m, n, un tel parallélépipède dépend encore de trois paramètres arbitraires.

Il sera donc déformable, sa forme dépendant de deux paramètres, si l'on assujettit l'un quelconque des dièdres des six parallélogrammes gauches désignés plus haut à être de grandeur constante (j'appelle dièdres d'un quadrilatère gauche les dièdres dont l'un a pour arête l'un des côtés de ce quadrilatère, ses faces passant respectivement par les deux sommets qui ne sont pas sur ce côté). Or on sait, d'après le théorème de M. G.-T. Bennett, théorème que M. G. Kænigs a aussi utilisé, que, si un parallélogramme gauche se déforme en ayant un dièdre de grandeur constante, tous ses autres dièdres restent aussi de grandeurs constantes. On en conclut qu'un parallélépipède gauche à trièdres aplatis, d'arêtes données, est déformable avec deux paramètres, les dièdres de tous les parallélogrammes gauches qui le constituent étant de grandeurs constantes.

Cela posé, soit a la perpendiculaire élevée en A au plan des trois droites AB', AC', AD'. Soient a', b, b', c, c', d, d' les droites analogues. Les droites a et c' définissent un corps invariable  $\Sigma_{ac'}$ . On peut de même considérer douze corps invariables, correspondant respectivement aux douze arêtes du parallélépipède gauche. En introduisant la terminologie et les notations de M. G. Kænigs,  $\Sigma_{ac'}$ ,  $\Sigma_{b'd}$  et  $\Sigma_{b'd}$ ,  $\Sigma_{a'c}$  forment deux systèmes binaires, chacun à un paramètre, les deux paramètres étant indépendants;  $\Sigma_{a'c}$ ,  $\Sigma_{a'c}$  est donc un système binaire à deux paramètres. Dans la définition de ce système, on peut remplacer le corps intermédiaire  $\Sigma_{b'd}$  par  $\Sigma_{bd'}$ , de sorte qu'on a bien défini un mouvement à deux paramètres doublement décomposable. Le même parallélépipède gauche permet de définir cinq autres mouvements de même nature.

Un tel mouvement peut, suivant l'importante remarque de M. G. Kœnigs,

servir à définir des surfaces sur lesquelles on peut tracer deux familles de courbes égales.

PHYSIQUE. — Enregistrement graphique des radio-télégrammes. Note de MM. A. TAULEIGNE, F. DUCRETET et E. ROGER, présentée par M. Bigourdan.

L'enregistrement graphique des signaux de télégraphie sans fil a été l'objet de nombreuses recherches, et plusieurs dispositifs ont été déjà proposés pour le réaliser; il offre, en effet, des avantages incontestables, comme la conservation de la trace écrite des télégrammes et la facilité de leur lecture, pour les personnes peu entraînées à la lecture du son, surtout lorsque les signaux sont émis à grande vitesse.

La méthode primitive, basée sur le tube à limaille de M. Branly, employée exclusivement pendant les premières années, ne présente pas une assez grande sensibilité pour les grandes distances; en outre, la nécessité du frappeur, pour décohérer la limaille, exige des organes compliqués, d'un réglage délicat et d'un fonctionnement souvent capricieux.

Les méthodes nouvelles employées actuellement, qui utilisent des détecteurs de grande sensibilité, et qui sont basés sur l'emploi de galvanomètres à miroir, avec inscription sur bande de papier photographique, comportent des appareils délicats et compliqués.

Le nouveau dispositif que nous présentons aujourd'hui a l'avantage d'employer des appareils robustes et d'un réglage facile, ce qui permet d'en généraliser l'emploi.

Il consiste dans la combinaison d'un détecteur électrolytique spécial et d'un relais polarisé.

Le détecteur employé est du type électrolytique, mais l'électrode positive à fil fin dépasse de plusieurs millimètres l'extrémité du tube de verre, et peut être immergé plus ou moins profondément dans le liquide au moyen d'un bouton de réglage.

Ce détecteur est introduit dans un circuit comprenant une pile de voltage convenable et les bobines d'électro-aimant du relais. Le niveau du liquide au contact de la pointe est immobilisé dans un tube capillaire pour le soustraire à l'action des trépidations ou du roulis.

Le relais est composé de deux aimants disposés parallèlement et recourbés; ils présentent des pôles de même nom aux extrémités en regard.

Chacune des extrémités polaires est munie d'une bobine parcourue par le courant, et l'enroulement est combiné de telle sorte que le courant agit en sens inverse sur chacun des pôles en regard. Entre les pôles de même nom, oscille une plaque légère de fer doux, suspendue à une lame de ressort qui ferme en même temps le circuit magnétique entre les pôles de noms opposés d'un même aimant. Les quatre bobines combinent ainsi leur action pour agir dans le même sens, et produire la déviation du levier de contact; celui-ci ferme le circuit de la pile locale et ainsi actionne le récepteur Morse ou la sonnerie.

Au moment de l'établissement du courant dans le détecteur, l'électrode positive se polarise rapidement et le levier du relais, après avoir subi une déviation, se trouve aussitôt ramené contre sa butée.

L'onde électrique agissant sur le détecteur, produit une dépolarisation et, par suite, une augmentation de l'intensité du courant qui, agissant sur les lignes de force du champ magnétique du relais, change la position d'équilibre du levier de contact.

Le ressort antagoniste, en forme de lame mince, agissant par torsion, supprime l'inconvénient des pivots. La valeur assez grande de la self-induction des bobines, produit un amortissement des oscillations du levier qui assure la permanence du contact, malgré les variations d'intensité produites par la succession des étincelles du poste transmetteur, même dans le cas d'emploi d'étincelles rares. Les signaux obtenus ne différent en rien de ceux qui sont produits dans la télégraphie ordinaire, et la grande mobilité et légèreté des organes en mouvement permet l'enregistrement correct des signaux les plus rapides.

Les résultats suivants ont été obtenus à l'aide de ce dispositif : enregistrement parfait des signaux de la Tour Eissel à la distance de 175km, avec une antenne de 12<sup>m</sup> de longueur, placée à 12<sup>m</sup> de hauteur au-dessus du sol.

A Dijon (275km), avec antenne de 60m, les signaux ont pu être inscrits très lisiblement sans que la self d'accord fût réglée au maximum d'efficacité.

D'autres essais vont être entrepris sur des distances plus considérables.

ÉLECTRICITÉ. — Sur la résonance des harmoniques 3 des alternateurs triphasés.

Note de M. Swyngedauw, transmise par M. A. Blondel.

Le rôle des harmoniques 3 dans les surtensions par résonance en courant triphasé, a été signalé par M. A. Blondel (†) et M. Leblanc (2).

<sup>(1)</sup> Bulletin de la Société des Électriciens, 1905, p. 339.

<sup>(2)</sup> Éclairage électrique, t. XXI, p. 81.

Il y a lieu de distinguer plusieurs cas suivant que l'alternateur qui alimente directement le réseau a son point neutre isolé ou à la terre.

Lorsque le point neutre est isolé et la ligne ouverte, les trois câbles forment un conducteur isolé pour lequel la charge statique totale est nulle. On a une représentation schématique approchée des phénomènes en supposant la capacité C' des enroulements de l'alternateur localisée à l'étoile du générateur, celle des câbles C', localisés à l'extrémité du câble.

L'armature isolée du condensateur de capacité C'' est jointe à l'armature isolée du condensateur de capacité C' par l'intermédiaire de l'enroulement, siège de la force électromotrice e de l'alternateur. On supposera une résistance ohmique r et une self-inductance  $\xi$  égale respectivement à la somme de celles de la ligne et de l'alternateur.

La capacité C'' des enroulements de l'alternateur est supposé à un potentiel uniforme, celui U'' de l'étoile (').

Si l'on écrit que les puissances active et réactive, mises en œuvre par la force électromotrice, se retrouvent dans le circuit et dans les milieux ambiants influencés par le courant, il vient:

(1) 
$$EI\cos\psi = rI^2 + H + \Phi + D + D',$$

(2) EI 
$$\sin \psi = \xi \omega I^2 - C' \omega U'^2 - C'' \omega U''^2$$
;

E valeur efficace de la force électromotrice de l'alternateur; I le courant efficace qui circule dans la ligne et l'enroulement; ω vitesse de pulsation de l'harmonique;

H, Φ, D, D' représentent les pertes par hystérésis magnétique, courants de Foucault, hystérésis diélectrique dans les isolants du câble de l'alternateur.

On a, d'autre part,

(3) 
$$I = C' \omega U' = C'' \omega U''.$$

Les divers termes du deuxième membre de (1) sont proportionnels à I<sup>2</sup> au moins d'une façon approchée.

En supprimant le facteur commun I, et grâce à (3), (1) et (2) peuvent s'écrire

$$\begin{split} E\cos\psi &= RC'\omega\,U',\\ E\sin\psi &= \left[ \underbrace{CC\,\omega^2 - \left(1 + \frac{C'}{C''}\right)}_{} \right] U'; \end{split}$$

<sup>(1)</sup> Rigoureusement il faudrait introduire une tension par rapport au sol comprise entre U'' et U', mais nous avons seulement en vue le cas d'une forte surtension; l'approximation que nous obtiendrons sera suffisante.

d'où

$$U' = \frac{E}{\sqrt{R^2 C'^2 \omega^2 + \left[ \underbrace{\mathcal{L} \, C' \, \omega^2 - \left( 1 + \frac{C'}{C''} \right) \right]^2}}},$$

R étant la résistance équivalente pour l'harmonique 3 considéré. La condition de résonance devient

$$\xi C' \omega^2 = \tau + \frac{C'}{C''}$$

1° Lorsque l'alternateur a son point neutre à la masse, tout se passe comme si C' avait une valeur infinie et la condition (4) devient

$$\mathcal{E} C' \omega^2 = \tau$$
.

Or les courants créés par l'harmonique 3 dans les trois lignes triphasées sont synchrones, ce qui augmente considérablement l'inductance des lignes. D'après des mesures faites par Lichtenstein sur des câbles armés de fils de fer, elle serait de l'ordre de 4,5 à 7,5 millihenrys par kilomètre; d'après des mesures faites par moi-même sur des câbles armés de fer feuillard, elle serait de l'ordre de 0,045 millihenry par kilomètre.

Si les récepteurs sont isolés, la résonance du premier harmonique 3 est possible, grâce à cette grande inductance, pour une longueur d'une vingtaine de kilomètres armés, et le facteur de surtension peut atteindre plusieurs dizaines d'unités. On s'explique ainsi les surtensions considérables causées par résonance de l'harmonique 3, notamment sur le réseau de Berlin. Même lorsque les récepteurs connectés aux lignes sont associés en triangle, le danger n'est pas supprimé.

2° Lorsque les récepteurs sont associés en étoile dont le point neutre est connecté à la masse, tout se passe comme si l'on shuntait la capacité de la ligne par une réactance, dont la valeur varie avec la puissance du récepteur et la tension de la distribution.

On supprime le danger de résonance si la self qui shunte ainsi la ligne exige un courant réactif efficace de valeur sensiblement égale ou supérieure à celui demandé par la capacité de la ligne.

Dans beaucoup de cas, en moyenne tension, surtout en mettant également l'étoile des récepteurs à la terre, on supprime entièrement les accidents ('); dans d'autres cas (haute tension et grande puissance), il se pourra que le danger ne soit pas écarté.

<sup>(1)</sup> C'est ce qui s'est présenté notamment à Marseille (voir Blondel, loc. cit.).

3° Lorsque l'alternateur et le récepteur ont leur étoile isolée, la condition de résonance (4) peut s'écrire

car C" est une faible fraction de l'unité.

Par suite, si la résonance de l'harmonique 3 peut se produire avec une longueur de câbles de 20km environ quand l'étoile du générateur est connecté à la masse, il faudrait, pour la produire dans le cas contraire, des centaines de kilomètres de câbles. Avec la longueur et les capacités de câbles des réseaux actuels, la résonance des harmoniques 3 est pratiquement impossible, si l'étoile de la génératrice est isolée.

CHIMIE PHYSIQUE. — Expression des vitesses de transformation des systèmes physico-chimiques en fonction de l'affinité. Note de M. R. MARCELIN, présentée par M. G. Lippmann.

I. Dans une Note précédente ('), j'ai indiqué que les formules qui traduisent les résultats empiriques de la dynamique physico-chimique peuvent se ramener à une forme unique. Pour obtenir ce résultat, il suffit de mettre en évidence dans chacune d'elles les affinités des substances en présence.

L'expression synthétique ainsi obtenue traduit brutalement l'expérience; nous allons maintenant, pour en pénétrer le sens, l'établir par une méthode toute différente : nous allons montrer qu'elle se présente comme une conséquence très directe de la règle de distribution énoncée en théorie cinétique par Boltzmann et Gibbs.

II. Règle de Boltzmann-Gibbs. — La règle de Boltzmann-Gibbs n'est somme toute qu'une généralisation de la loi de distribution de Maxwell. Résumons-la.

Dans un système de molécules, une molécule quelconque aussi complexe qu'on veut, d'ailleurs, pourra se caractériser :

1º En ce qui concerne sa position et sa configuration, par ses coordonnées généralisées (au sens de Lagrange)  $q_1, q_2, \ldots, q_n$ .

2º En ce qui concerne son mouvement, par les moments  $p_1, p_2, \ldots, p_n$ .

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, séance du 15 décembre 1913.

Il est commode de représenter l'état d'une molécule par un point dans l'espace à 2n dimensions, chaque dimension correspondant à une coordonnée ou à un moment. Dans cet espace la distribution de toutes les molécules autour de l'état moyen rappellera un peu l'aspect d'un essaim d'abeilles bourdonnant autour de la reine (molécule dans l'état moyen).

Nous voulons savoir combien de molécules ont, à un instant quelconque, des coordonnées et des moments compris entre les limites

$$q_1$$
 et  $q_1 + dq_1$ , ...,  $q_n$  et  $q_n + dq_n$ ,  $p_1$  et  $p_1 + dp_1$ , ....  $p_n$  et  $p_n + dp_n$ ;

ou, ce qui revient au même, nous voulons connaître le nombre dv de molécules qui se trouvent dans un petit volume dw situé dans l'espace à 2n dimensions autour d'un point de coordonnées  $q_1, q_2, \ldots, q_n, p_1, \ldots, p_n$ . La règle de Boltzmann-Gibbs nous donne

$$dv = \exp\left(-\frac{A}{RT} - \frac{\mu\varepsilon}{RT}\right) dw$$
 avec  $dw = dq_1, dq_2, \dots, dq_n$ 

R désigne la constante des gaz,  $\mu$  le nombre de molécules par molécule-gramme, T la température absolue,  $\varepsilon$  l'énergie d'une molécule de coordonnées et moments  $q_1, \ldots, q_n, p_1, \ldots, p_n$  et représente l'affinité d'une molécule-gramme du corps étudié; c'est donc, comme la température, une grandeur qui ne dépend que de l'état global du système (pour un corps unique l'affinité mesure la variation d'énergie utilisable qui se produit quand on extrait isothermiquement et réversiblement du système une molécule-gramme pour l'amener ensuite à un état arbitrairement choisi; elle n'est déterminée qu'à une constante près).

III. Mouvement des points représentatifs dans l'espace à 2n dimensions. — Divisons l'espace représentatif en deux par une surface S et demandonsnous quel est le nombre de molécules qui le traverseront dans un sens donné pendant le temps très petit dt. En raisonnant comme on le fait en Hydrodynamique, Gibbs trouve (')

$$du = dt \, e \, p \cdot \left(-\frac{A}{RT}\right) \int_{S} \exp \left(-\frac{\mu \varepsilon}{RT}\right) \Sigma q_1, dq_2, \dots, dq_n, dp_1, \dots, dp_n,$$

le signe  $\Sigma$  s'étendant à toutes les dérivées par rapport au temps  $q_1, q_2, \ldots,$ 

<sup>(1)</sup> Gibbs, Elementary principles in statistical mechanics, p. 7.

 $p_1, \ldots, p_n$ . Nous orthographierons l'intégrale M et remarquerons qu'elle est déterminée en même temps que la température et la position de la surface S. Il vient alors

$$du = dt \, \mathbf{M} \, \exp \left(-\frac{\mathbf{A}}{\mathbf{R}\mathbf{T}}\right)$$

IV. Vitesse de transformation en fonction de l'affinité. — L'idée générale de la démonstration qui sera développée autre part est la suivante : Un complexe physico-chimique en voie de transformation est constitué par deux systèmes qui évoluent en sens inverse : le système régressif I dont la masse augmente, le système progressif II dont la masse diminue. Une molécule ne passera d'un système antagoniste à l'autre que si elle parvient à un état exceptionnel, que si elle atteint dans l'espace représentatif une surface critique S éloignée du centre de l'essaim.

On aura, par suite, pour la vitesse globale de transformation,

$$\rho = M_1 \exp \left(-\frac{A_1}{RT}\right) - M_2 \exp \left(-\frac{A_2}{RT}\right)$$

Les affinités étant égales lorsque l'équilibre est atteint (v = D), on a

$$M_1 = M_2$$
.

D'où

$$\label{eq:continuity} c = M_1 \bigg[ \exp \left( -\frac{A_1}{RT} \right) - \exp \left( -\frac{A_2}{RT} \right) \bigg] \, .$$

C'est la formule trouvée par une autre voie dans ma dernière Note.

V. Discussion. — La démonstration précédente suppose que la répartition de Boltzmann-Gibbs reste réalisée en dépit de la transformation qui se poursuit; cela est vrai si la surface critique est très éloignée du point qui représente l'état moyen et n'est franchià chaque instant que par un nombre relativement très petit de molécules. Ainsi, on pourra considérer comme exacts les raisonnements qui précèdent dans tous les cas où la transformation qu'on étudie s'effectue dans un temps très long par rapport à celui que demande l'établissement du régime de Boltzmann-Gibbs. Ce dernier intervalle est toujours très court (conséquence de la Mécanique statistique), par suite notre démonstration conserve sa valeur chaque fois qu'il s'agit de l'étude d'une transformation se faisant avec une vitesse mesurable.

ÉLECTROCHIMIE. — Sur le nickelage de l'aluminium. Note de MM. J. Canac et E. Tassilly, présentée par M. H. Le Chatelier.

La présente Communication a pour objet un procédé permettant d'obtenir sur l'aluminium un dépôt adhérent de nickel.

Le décapage de l'aluminium comporte les opérations suivantes : passage dans un bain de potasse à l'ébullition, suivi de brossage avec un lait de chaux et trempage pendant quelques minutes dans un bain de cyanure de potassium à 2 pour 1000.

Après passage dans chaque bain, la pièce est lavée à grande eau.

Le métal subit ensuite l'action d'un bain chlorhydrique ferrugineux formé de 500<sup>g</sup> d'acide chlorhydrique, 500<sup>cm²</sup> d'eau et 1<sup>g</sup> de fer, jusqu'à ce qu'il prenne un aspect particulier rappelant le moiré métallique.

Après un dernier lavage à l'eau, la pièce est prête à recevoir le dépôt de nickel par voie électrolytique. A ce sujet l'expérience a montré que le chlorure donne de meilleurs résultats que le sulfate.

Le métal, résultant de ce traitement, se présente sous un aspect blanc mat devenant brillant par le polissage au grattebosse.

L'adhérence du dépôt de nickel sur l'aluminium est très remarquable. On peut marteler ou plier les plaques sans qu'il se forme de craquelures, et c'est seulement par cassure de l'aluminium que celui-ci est mis à nu. Quand on parvient à soulever la couche de nickel, l'arrachement, rapidement limité, ne peut s'effectuer que si l'on exerce un effort appréciable.

L'aluminium nickelé supporte le chauffage jusqu'à la température de fusion de l'aluminium sans que le nickel se sépare.

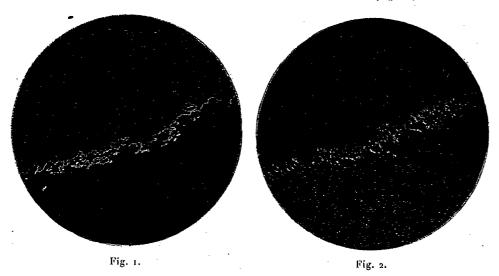
Il semblerait que par suite de l'état spécial dans lequel se trouve l'aluminium en sortant du bain chlorhydrique ferrugineux, le nickel se fixe sur lui, dans des conditions particulièrement favorables au point de vue de l'adhérence. Il n'en est pas de même si l'on emploie simplement de l'acide chlorhydrique, dans les mêmes conditions de dilution.

Il est assez difficile de donner la théorie du procédé. L'influence d'un dépôt intermédiaire de fer n'est guère admissible. En effet, en comparant à la balance magnétique de Curie et Chéneveau, de l'aluminium décapé à la potasse et de l'aluminium traité ensuite par l'acide chlorhydrique ferrugineux, on trouve 14 pour le rapport des susceptibilités magnétiques x<sub>2</sub> et x<sub>1</sub>.

Cet instrument étant très sensible, la dose de fer ainsi accusée est forcément minime.

Pour s'en convaincre, on a évalué cette petite quantité de fer en employant le spectrophotomètre de M. Ch. Féry suivant la méthode indiquée antérieurement par l'un de nous ('), et il résulte des essais effectués que la quantité de fer répartie sur l'aluminium oscille entre 0<sup>5</sup>, 25 et 0<sup>5</sup>, 50 par mètre carré.

Si maintenant on examine au microscope de M. H. Le Chatelier le métal décapé à l'acide chlorhydrique ferrugineux, on constate (fig. 1) à la surface



l'existence de cellules dans lesquelles vient se fixer le nickel au cours de l'électrolyse (fig. 2).

Il semble que le fer, en formant un réseau à la surface de l'aluminium, donne naissance à une multitude de couples favorisant l'attaque par l'acide chlorhydrique, celle-ci s'exerçant énergiquement mais irrégulièrement. Il en résulte cet aspect particulier de la surface de l'aluminium entraînant l'aptitude à fixer les dépôts galvaniques.

Quoi qu'il en soit l'aluminium nickelé, après avoir subi ce mode particulier de décapage, ne s'altère pas à l'air humide; il résiste bien à l'action des réactifs chimiques : soude diluée, acide acétique cristallisable, sel marin en solution concentrée, appliquées à froid et même à chaud.

<sup>. (1)</sup> Bull. Soc. chim., 4º série, t. XIII, 1913, p. 34.

Au point de vue du transport de l'énergie électrique, on a constaté pour l'aluminium nickelé un abaissement du coefficient de dilatation.

Quant à l'effet Kelvin, il est nul. La mesure de la différence de potentiel, entre deux points reliés par un fil d'aluminium nickelé traversé par un courant d'intensité constante n'a pas accusé de variation quand on passe du courant continu au courant alternatif.

En résumé, le procédé que nous venons de décrire permet de nickeler l'aluminium dans des conditions très satisfaisantes, au point de vue des emplois ultérieurs de ce métal.

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur le point de fusion de l'arsenic. Note de M. R. Goubau, présentée par M. Charles Moureu.

L'arsenic est, parmi les éléments usuels, l'un des rares dont le point de fusion n'est pas encore fixé. Cela provient de ce que la détermination de ce point se trouve entourée de grandes difficultés expérimentales, par suite de l'énorme tension de vapeur que possède l'arsenic, même à l'état solide.

Déjà, en 1859, Landolt constata que l'arsenic fond au rouge sous pression, et, vers la même époque, Mallet établit que le point de fusion se trouve situé entre celui de l'argent (961°, 5 °C.) et celui de l'antimoine (630° °C.). Depuis lors, aucune détermination plus précise n'a été faite. Grâce aux perfectionnements apportés dans ces dernières années à la technique de l'analyse thermique, je suis parvenu à fixer ce point avec grande précision. Mes premiers essais furent faits dans des tubes en verre dur d'Iéna, protégés par une gaine de cuivre; mais comme vers 750° °C. ces tubes faisaient explosion, je dus utiliser des appareils de quartz fondu, et je m'arrêtai au dispositif suivant:

Dans un ballon en quartz fondu à parois épaisses, de 25<sup>cm</sup>, muni d'un col long et étroit, et rempli d'un gaz inerte; on introduit de la poudre d'arsenic fraîchement sublimé. On fait descendre jusqu'au fond du ballon l'extrémité fermée d'un tube de quartz destiné à recevoir le couple thermo-électrique. Le ballon est rempli complètement, y compris l'espace annulaire étroit séparant le tube du pyromètre du col du ballon. Autour de la moitié supérieure du col, on glisse un serpentin de plomb dans lequel peut circuler un rapide courant d'eau froide. Le ballon est alors noyé, jusqu'à mi-hauteur du col, dans du sable sec contenu dans un grand creuset de graphite. Le tout est chauffé lentement dans un grand four à gaz Roessler. La marche

du thermomètre plongé dans l'arsenic est suivie à l'aide d'un galvanomètre enregistreur.

Les vapeurs d'arsenic qui se produisent dès le début de la chauffe chassent devant elles le gaz inerte et viennent se condenser sous le serpentin de plomb, où elles forment une fermeture parfaitement étanche et très résistante. L'arsenic qui sert à faire l'essai se trouve également débarrassé des traces d'impuretés volatiles qu'il pourrait contenir (As<sup>2</sup>S<sup>3</sup>, As<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, humidité, etc.).

La marche du thermomètre est très régulière jusqu'à 817° C. A cette température apparaît un palier très net. Si l'on continue à chauffer, il se produit vers 900° une explosion violente. Si l'on se contente d'amener la température à 850° C. et qu'on laisse refroidir, on constate une notable surfusion (50° C. environ). Le culot d'arsenic fondu qu'on obtient est cristallisé, à lamelles cristallines superposées.

On peut conclure de ces essais que l'arsenic fond à 817° C., et que longtemps avant de fondre il possède déjà une forte tension de vapeur.

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur la phototropie des systèmes inorganiques.

Note de M. José Rodriguez Mourelo, présentée par M. Charles Moureu.

Généralement on attache la propriété de changer de couleur, sous l'influence de la lumière, à des systèmes assez compliqués; et c'est précisément dans une de ces combinaisons que Marckwald a découvert l'intéressant phénomène de la phototropie, dont les types les plus caractéristiques sont les substances que Stobbe a nommées fulgides.

On sait que les matières organiques susceptibles de présenter ce phénomène peuvent changer leur couleur d'une manière permanente, et elles forment la classe des phototropiques irréversibles; ce sont des corps altérables à la lumière et le changement de la couleur implique des transformations d'ordre chimique du système: on peut dire que la phototropie irréversible est un phénomène de transformation chimique moléculaire. Au contraire, on a observé le cas de la phototropie réversible dans certains systèmes organiques, dont la couleur change au moment où on les soumet à une illumination directe et intense, et retourne à la nuance primitive aussitôt que l'action directe et intense de la lumière a cessé. A mon avis, la phototropie réversible est un phénomène de l'ordre de la fluorescence. Il y a encore la phototropie pseudo-réversible, plus compliquée et aussi assez fréquente, que Stobbe a si bien étudiée.

Après l'observation des premiers phénomènes de la phototropie, il a été question de se rendre compte de leur mécanisme et de bien les expliquer. Nombre de théories ont été exposées, dont le fondement commun consiste à assimiler la phototropie à la phosphorescence (plutôt, selon moi, à la fluorescence), et, en partant du fait que la phototropie est un phénomène propre seulement aux systèmes solides, on veut la considérer comme un phénomène de métastase ou bien l'attribuer à des changements stéréométriques intramoléculaires, sinon à des variations polymorphiques, ou bien, selon Senier, qui a étudié la phototropie des salicylidène-amines, à des arrangements isomériques des molécules gazeuses ordinaires en agrégats solides. Cet auteur a signalé aussi un problème important de la phototropie, qui sert à la distinguer nettement de la phosphorescence; dans les substances qui présentent ce phénomène, nous voyons l'énergie lumineuse absorbée se transformer en la lumière de phosphorescence; mais nous ignorons tout à fait la forme de transformation de l'énergie dans le cas de la phototropie réversible, lorsque l'état initial et l'état final du système phototropique sont les mêmes.

On sait qu'après la découverte de la phototropie des composés organiques faite en 1899 par Marckwald (chlorhydrate anhydre de quino-quinoline,  $\beta$ -tétrahydro- $\alpha$ -cétonaphtalène), de nombreuses recherches ont été faites sur une si intéressante partie de la photochimie, et toutes les expériences ont été conduites en vue d'étudier seulement des systèmes organiques compliqués, presque toujours des agrégats en certain sens métastables. La préférence a été donnée à la phototropie irréversible, par exemple à la si notable série des fulgides de Stobbe. Jusqu'à présent, je n'ai pas trouvé des recherches faites sur des systèmes inorganiques phototropiques, malgré que j'aïe indiqué leur existence il y a quelques années, et peu après la découverte de Marckwald (¹).

Maintes fois, en étudiant la phosphorescence des sulfures métalliques, surtout des sulfures de calcium, j'ai observé que sa couleur blanche devient d'abord rosée et peu après violacée, bien définie et déterminée, aussitôt qu'on les expose à la lumière directe et intense du jour, avec ou sans insolation. Le phénomène se produit en quelques instants, et le sulfure revient à sa couleur primitive quand on le met à la lumière diffuse. Encore j'ai observé que lé phénomène du changement de la couleur n'est pas incompatible avec la phosphorescence; bien au contraire, il y a des systèmes qui présentent les deux phénomènes au plus haut degré d'intensité et ils sont, à la fois, très phosphorescents et très phototropiques. D'autre part, les deux propriétés sont assez permanentes; on en peut faire l'observation sur des sulfures de calcium, préparés il y a seize années, qui n'ont pas changé de

<sup>(1)</sup> Ann. Soc. Esp. de Fis. y Quim., t. I, 1903, p. 346, et t. III, 1905, p. 40; Arch. des Sciences phys. et nat. de Genève, 4º période, t. XXV, 1908, p. 15; Rev. de la Real Academia de Ciencias de Madrid, t. VII, février 1909.

leur intensité. Il existe une indépendance absolue entre les deux phénomènes, puisqu'il y a des sulfures de calcium qui sont phosphorescents et non pas phototropiques, et que d'autres sont, au contraire, seulement phototropiques sans phosphorescence. De même, il n'existe pas de relation entre l'intensité des deux phénomènes. Les radiations les plus efficaces à les provoquer sont les radiations violettes du spectre, tant dans le cas de la phosphorescence que dans le cas de la phototropie. Il y a une limite de température, encore mal déterminée, bien inférieure cependant à la température de décomposition du sulfure, à laquelle les deux propriétés disparaissent; mais il semble que la phototropie est la plus résistante, et elle subsiste encore, bien qu'atténuée, quand la phosphorescence est totalement disparue.

Une fois démontrée l'existence de la phototropie réversible dans un système inorganique, tel que le sulfure de calcium, phosphorescent ou non, il y a toute une série de problèmes à résoudre : c'est d'abord l'influence respective du diluant et du phosphorogène qui forment le système; à cet

égard, voici les conclusions déduites de mes expériences :

Le diluant ne paraît pas avoir de l'influence sur la phototropie, puisque j'ai préparé nombre de sulfures de calcium qui ne sont pas phototropiques, et qui sont cependant tres phosphorescents. En outre, j'ai obtenu des sulfures phototropiques, aux intensités variables, en employant différents procédés, dont le diluant a été le sulfure de strontium. Le sulfure de baryum n'a pas encore été essayé.

Quant au phosphorogène, je dois bien établir le fait que tous les sulfures de calcium, doués de la phototropie, que j'ai primitivement étudiés, contiennent sans exception du manganèse, parfois en très petites quantités (des fractions de milligramme), et tous les autres sulfures, soit de calcium, soit de strontium, que j'ai préparés ensuite et qui sont phototropiques, contiennent aussi du manganèse; la proportion maxima du métal a été de 1<sup>mg</sup> pour 100, à l'état de chlorure ou de sulfate manganeux, l'un et l'autre anhydres; d'où il résulte, au moins dans les expériences que j'ai faites jusqu'à présent, que le manganèse a joué le double rôle de phosphorogène et de phototrope.

Sans préjuger pour l'instant le mécanisme de l'action du manganèse, qui agit, peut-ètre, comme catalyseur photochimique, il importe d'établir l'existence des systèmes inorganiques doués de la phototropie réversible et persistante, qui, à l'égal de la phosphorescence, est excitée par les radiations violettes et éteinte par les radiations rouges. Ce fait doit au phénomène un

certain caractère chimique. Les systèmes phototropiques inorganiques sont assez compliqués, et l'on peut les assimiler à des solutions solides, dans lesquelles une très petite quantité de matière active est diluée dans une grande quantité du dissolvant. Peut-être que la loi de l'optimum de la phosphorescence trouvera une nouvelle et plus générale application, si l'on arrive à bien déterminer le rôle quantitatif du manganèse ou de quelqu'autre corps constituant du système phototrope. De toutes manières, si nous trouvons certaines analogies dans le mécanisme des deux phénomènes, l'indépendance entre la phosphorescence et la phototropie des systèmes inorganiques reste établie.

Je poursuis ces recherches au point de vue quantitatif.

DYNAMIQUE CHIMIQUE. — Les déflagrations en régime permanent dans les milieux conducteurs. Note de M. L. CRUSSARD, présentée par M. L. Lecornu.

- 1. Dans une Note aux Comptes rendus (t. 156, p. 872), M. Jouguet a posé les équations des déflagrations permanentes en milieu conducteur. La présente Note a pour but de montrer qu'on peut écrire directement une intégrale première de l'équation de conductibilité dont la considération simplifie notablement toutes les recherches.
- 2. Intégrale première de l'équation de conductibilité. J'adopterai les mêmes notations que dans la Note précitée; on pourra écrire les équations de continuité (1), de pressions (2), de compressibilité (5), de combustion (3). Reste l'équation de conductibilité; en écrivant la conservation de l'énergie pour la masse comprise, à l'instant t, entre la tranche  $-\infty$  et la tranche x, cette équation s'écrit

$$k\frac{d\mathbf{T}}{dx} = m\mathbf{H},$$

H designant la fonction  $\frac{p_0 + p}{2}(v - v_0) + \varepsilon$  (énergie interne)  $-\varepsilon_0$ , qu'on rencontre, avec Rankine et Hugoniot, dans tous les problèmes de régime permanent; il va de soi qu'elle est calculable en tout point.

3. Application au problème de Rankine. — Le problème d'écoulement permanent d'un fluide non visqueux sans variable chimique trouve sa solution immédiate dans l'équation (4'); en exprimant H en fonction de T (ce

qui est toujours possible), on en déduit en effet

$$x = \int_{T_0}^{T} \frac{k \, dT}{m \, H}.$$

On voit aisément, d'après cela, que les propagations présentent une limite supérieure de célérité, même dans les gaz non parfaits, et que cette limite supérieure correspond à la vitesse newtonnienne du son dans le milieu aval.

4. Conditions aux limites. — Revenons au cas général, où il y a combustion. La forme (4') donnée à l'équation de conductibilité permet d'écrire plus simplement les conditions (6) de la Note précitée. Pour  $x = \pm \infty$ , on a H = 0, donc  $\frac{dT}{dx}$  s'annule de lui-même; de même pour x = 0 on réalise automatiquement l'égalité des  $\frac{dT}{dx}$  du côté positif et négatif. Les conditions (6) se réduisent donc à :

Pour  $x = -\infty$ :

$$r_1 = r_0, \quad T_1 = T_0;$$

Pour  $x = \sigma$ 

$$r_1 = r_2 = r$$
,  $r_2 = r_1$ ,  $r_2 = 0$ ,  $r_2 = 0$ 

Pour  $x = +\infty$ :

H(p, v, 
$$\alpha$$
) = o et  $\frac{D\alpha}{Dt}$  = F(v,  $\alpha$ , T) = o,

ce qui détermine l'état final en fonction de m (1). En particulier la température finale  $\theta$  et la valeur finale A de la variable chimique sont déterminées.

5. Loi de la combustion. — Exprimant par (1), (2), (5), p et v en fonction de  $\alpha$  et T, il ne subsiste en définitive que l'équation de combustion

(3) 
$$\frac{\mathrm{D}\alpha}{\mathrm{D}t} \quad \text{ou} \quad mv \frac{d\alpha}{dx} = \mathrm{F}(v, \alpha, \mathrm{T}),$$

et (4). On en déduit notamment la *loi de combustion* (relation entre  $\alpha$  et T):

(7) 
$$\frac{d\alpha}{d\Gamma} = \frac{k}{m^2} \frac{F}{gH}$$

<sup>(1)</sup> Conformement à la remarque de Lord Rayleigh, cet état final obeit, comme une compression brusque, à la loi de Rankine-Hugoniot : H=0.

Et, en écrivant que

pour 
$$\alpha = 0$$
,  $T = \tau$ ;  
pour  $\alpha = A$ ,  $T = \theta$ ;

on aura la relation donnant m et, partant, la vitesse de la flamme.

6. Résolution du problème des limites d'inflammabilité. — La considération de la loi de combustion (7) permet notamment de résoudre complètement en principe le problème des limites d'inflammabilité. Quand le gaz atteint la température  $\tau$ , il faut que  $\frac{d\alpha}{dT}$  soit inférieure à une certaine limite  $\frac{\mathbf{r}}{\lambda}$  (1). L'équation (7) donne alors

(8) 
$$m^2 v \mathbf{H} \geq k \mathbf{F} \lambda,$$

F, H et  $\sigma$  étant calculés au point d'inflammation ( $\alpha = 0$ ,  $T = \tau$ ).

Transformée en égalité, la relation (8), jointe à l'équation (7), donne les éléments suffisants pour déterminer la limite d'inflammabilité, ainsi que la vitesse limite m (non nulle, comme on sait). Elle est malheureusement assez complexe et la complexité est foncière.

7. Vitesse de réaction. — Expérimentalement, vu l'ignorance de F, la question s'inverse, et la détermination expérimentale de la vitesse de propagation donne, pour le mélange limite, la grandeur de la vitesse de réaction, et, pour tout autre mélange, une limite supérieure de cette vitesse (2).

Exemple. — D'après l'expérience de M. Hélier,  $\lambda$  serait, pour le mélange tonnant, voisin de 330°. D'autre part, m étant faible, H est sensiblement égal à  $C(\tau-T_0)$ . C étant la chaleur spécifique à pression constante. L'équation (8) donne alors

$$\mathbf{F} \stackrel{\leq}{=} \frac{\mathbf{C}u^2}{k \, v} \, \frac{\tau - \mathbf{T_0}}{\lambda}.$$

Avec  $\tau - T_0 = 550^{\circ}$ ,  $\lambda = 330$ , C = 0.25,  $k = 5.5 \times 10^{-6}$ , on aurait  $F \le \frac{2}{3} 10^5 u^2$ . Une propagation à  $1^m$  par seconde décèle une durée de réaction  $\left(\frac{Dt}{D\alpha}\right)$  de plus de 15 micro-secondes.

<sup>(1)</sup> Géométriquement, dans l'espace  $\nu$ ,  $\alpha$ , T, il faut que la courbe figurative de la loi de combustion dépasse (vers les T croissants) la projection sur le plan  $\alpha T$  de l'intersection de la surface (2) et de la surface des faux équilibres limites.

<sup>(2)</sup> Cf. la Note de M. Taffanel (Comptes rendus, t. 157, p. 714). M. Taffanel y a obtenu, par un raisonnement d'approximation, l'ordre de grandeur des vitesses de réaction, mais pas de relation précise.

8. Sens physique de la condition  $\frac{d\alpha}{dT} < \frac{1}{\lambda}$ . — La condition  $\frac{d\alpha}{dT} < \frac{1}{\lambda}$  a une signification physique bien nette. Au-devant de la flamme, l'échauffement n'intéresse qu'une zone étroite (petitesse de k) et suit sensiblement la loi linéaire; sa durée est donc  $t_i = (\tau - T_0) \frac{dt}{dT}$ .

D'autre part, si la combustion se poursuivait jusqu'à la fin avec la vivacité du début, elle durerait  $t_2 = \frac{dt}{d\alpha}$ . La condition s'écrit donc

$$\frac{t_1}{t_2} \leq \frac{\tau - T_0}{\lambda}$$

et s'énonce : « Pour qu'un mélange soit susceptible de propager une flamme par conductibilité, il faut que sa durée de réaction (supposée à vivacité constante) soit supérieure à une fraction bien déterminée de la durée d'échauffement qui précède ». Dans le mélange tonnant, cette fraction est de 0,6, ce qui situe son ordre de grandeur.

9. Limite supérieure des vitesses des déflagrations. — Traçons dans le diagramme pv la courbe d'inflammation (isotherme  $pv = R\tau$  si la température d'inflammation est indépendante de la pression, et en tout cas courbe à allure hyperbolique). La tangente à cette courbe issue de  $p_0$   $v_0$  vers les p décroissants donne un maximum de m, donc un maximum de vitesse. Il est aisé de voir qu'il coıncide avec celui trouvé par M. Jouguet dans la Note précitée. L'intérêt de la présente remarque réside dans l'obtention plus simple de ce maximum, et sa portée plus générale.

CHIMIE MINÉRALE. — Sur deux combinaisons du chlorure de zirconium avec la pyridine. Note de M. Ed. Chauvenet, présentée par M. A. Haller.

L'une de ces combinaisons a déjà été signalée par Mattews (¹), sa composition est Zr Cl⁴. 2 C⁵ H⁵ N. Il était assez facile d'autre part de prévoir l'existence d'un dérivé plus riche en pyridine que la combinaison précédente.

Le chlorure de zirconium est très soluble dans la pyridine: à 19°, 100° de dissolution renferment 21<sup>g</sup> environ de Zr Cl<sup>4</sup>; la dissolution se fait avec un vif dégagement de chaleur. Après évaporation lente et à l'abri de

<sup>(1)</sup> J. of am. ch. Soc., t. XX, p. 815-839.

l'humidité de la solution pyridinée, on constate un dépôt abondant de cristaux qui restent imprégnés de pyridine; l'essorage est assez délicat, car il doit être fait dans une atmosphère sèche si l'on veut conserver ce produit inaltéré. Un lavage à l'éther de pétrole anhydre le débarrasse facilement de la pyridine en excès; cependant ce traitement a l'inconvénient d'altérer quelquefois la combinaison en enlevant une fraction de molécule de C<sup>5</sup> H<sup>5</sup> N combinée.

Ces cristaux sont prismatiques à peine modifiés; ils agissent énergiquement sur la lumière polarisée et s'éteignent suivant leur allongement. Ils ont d'autre part une tension de dissociation assez notable à la température ordinaire et se trouvent souvent en partie décomposés quand on cherche à les isoler. Le produit, obtenu comme il vient d'être dit, possède donc rarement une composition fixe, mais le plus souvent une composition comprise entre Zr Cl<sup>4</sup>. 3, 5 C<sup>5</sup> H<sup>5</sup> N et Zr Cl<sup>4</sup>. 4 C<sup>5</sup> H<sup>5</sup> N. Par la mesure de la chaleur de fixation de n molécules de pyridine sur Zr Cl<sup>4</sup> (n étant compris entre 2<sup>mol</sup> et 4<sup>mol</sup>), j'ai recherché s'il existait d'autres combinaisons entre celle de Mattews et celle à 4<sup>mol</sup> de pyridine. La courbe, dont les ordonnées sont d'une part les valeurs de Q (chaleur de fixation) et d'autre part les valeurs de n, est une droite; il n'y a donc pas de combinaison intermédiaire entre Zr Cl<sup>4</sup>. 2 C<sup>5</sup> H<sup>5</sup> N et Zr Cl<sup>4</sup>. 4 C<sup>5</sup> H<sup>5</sup> N.

L'eau décompose ce produit en mettant en liberté de l'hydrate de zirconium (lequel se dissout si la solution est chlorhydrique). La décomposition de Zr Cl<sup>4</sup>. 4 C<sup>5</sup> H<sup>5</sup> N, qui commence dès la température ordinaire, se poursuit plus rapidement soit à 50°, soit dans le vide sec à 15°. La perte de poids cesse dès que la substance atteint la composition Zr Cl<sup>4</sup>. 2 C<sup>5</sup> H<sup>5</sup> N. Si l'on dépasse 70°-80°, la combinaison de Mattews se décompose à son tour en mettant en liberté du chlorhydrate de pyridine.

Résultats thermiques. — Les deux combinaisons ont été dissoutes dans une dissolution chlorhydrique normale.

Connaissant d'une part

· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
la chaleur de dissolution de ZrCl <sup>4</sup>	$\overset{\text{Cal}}{56,3}$
» de $C^5H^5N$	2,7
de neutralisation de C <sup>5</sup> H <sup>5</sup> N <sub>dis.</sub> par HCl <sub>dis.</sub>	5,5
et d'autre part	
la chaleur de dissolution de ZrCl <sup>5</sup> .2C <sup>5</sup> H <sup>5</sup> N	18,7
$^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ de $ZrCl^{4}.4C^{5}H^{5}N$	19
on peut calculer la chaleur de fixation de $2^{mol}$ et de $4^{mol}$ de	pyridine sur le
C. R., 1914, 1° Semestre. (T. 158, N° 2.)	17

chlorure de zirconium:	· Cat
$ZrCl^4 + {}_2C^5H^5N = ZrCl^4 \cdot {}_2C^5H^5N \cdot$	+54
soit en moyenne 27 <sup>cal</sup> pour 1 C <sup>5</sup> H <sup>5</sup> N;	
$ZrCl^4 + 4C^5H^5N = ZrCl^4.4C^5H^5N$	+70
soit en moyenne 17 <sup>cal</sup> , 5 pour 1 C <sup>5</sup> H <sup>5</sup> N;	
$ZrCl^4 \cdot 2C^5H^5N + 2C^5H^5N = ZrCl^4 \cdot 4C^5H^5N \cdot \dots$	<b>+16</b>

CRISTALLOGRAPHIE. — Sur les structures cristallines mises en évidence par la diffraction des rayons Röntgen. Note de M. G. FRIEDEL, présentée par M. Pierre Termier.

La méthode d'investigation des structures cristallines créée par la belle découverte de Friedrich et Knipping est venue confirmer d'une manière bien remarquable les suppositions qu'on pouvait faire antérieurement sur la distribution de la matière dans les cristaux. Elle confirme définitivement l'hypothèse que Mallard avait tirée des faits du polymorphisme et qui a été précisée ensuite sous le nom de théorie du réseau matériel. Il n'est pas inutile de le montrer, car il ne semble pas que cette conséquence immédiate du nouveau phénomène ait été en général aperçue clairement.

La diffraction des rayons X démontre évidemment d'une manière définitive la périodicité du milieu cristallin. Mais elle précise davantage. Soit M un des points qui agissent comme centre d'émission dans la diffraction. J'appelle ce point une molécule, en réservant la question de savoir s'il correspond à une molécule chimique ou à un groupe de molécules chimiques. Soient a, b, c les paramètres du réseau-période, que j'appellerai simplement réseau, en réservant le nom d'assemblage pour désigner la répartition des point M (ce que j'avais appelé antérieurement le réseau matériel). Soit M' une autre molécule, non analogue de M, c'est-à-dire ne résultant pas de M par des translations la, mb, nc. Prenant M pour origine et pour axes a, b, c, soient  $a \, \alpha, b \, \beta, c \, \gamma$ , les coordonnées de M'.

Considérons l'un quelconque des plans réticulaires (pqr) qui jouent, dans la diffraction, le rôle de plans réflecteurs. Soient P le plan parallèle passant par M, P' celui qui passe par M', P'' celui qui est contigu de P dans le réseau.

Pour que la diffraction régulière soit possible, il faut que P, P', P'' fassent partie d'un système de plans parallèles équidistants. Il faut donc que

la distance PP' soit fraction rationnelle de la distance PP''. Comptons, par exemple, ces distances sur Ox (axe a). L'espacement PP'', sur Ox, est  $\frac{a}{p}$ .

L'espacement PP', sur Ox, est  $\frac{\alpha}{p}(p\alpha + q\beta + r\gamma)$ . Le phénomène exige donc que, pour tous les plans (pqr) le rapport de ces deux quantités, c'est-à-dire  $p\alpha + q\beta + r\gamma$ , soit rationnel. Il faut donc que  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , c'est-à-dire les coordonnées numériques de M', soient rationnelles.

Ainsi la diffraction des rayons X démontre que les assemblages cristallins répondent toujours à la loi suivante:

Ils ne sont pas nécessairement définis par tous les sommets d'un réseau de parallélépipèdes. Mais tous leurs points sont des sommets d'un tel réseau. On peut donc les définir de deux manières. Ou bien, partant du réseau-période, en ajoutant dans la maille des points  $\alpha a$ ,  $\beta b$ ,  $\gamma c$ , dont les coordonnées numériques  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  sont des fractions rationnelles, toujours simples d'ailleurs. Ou bien, ce qui revient au même, en divisant cette maille en un certain nombre, toujours petit, de mailles qui lui sont semblables, et en supprimant une partie des nouveaux sommets ainsi définis.

On peut exprimer cela en abrégé en disant que le réseau et l'assemblage sont multiples simples l'un de l'autre. C'est exactement l'hypothèse posée, avant la découverte de Friedrich et Knipping, pour l'interprétation des transformations polymorphiques.

L'étude des radiogrammes, qui sera désormais, et de beaucoup, le plus précieux moyen d'investigation des structures, confirme ainsi la nécessité de bien distinguer entre l'assemblage moléculaire et le réseau. Le réseau nous est révélé, avant tout, par les clivages, l'assemblage par la diffraction.

Le quartz, dont le réseau est sénaire, montre dans son assemblage des densités de plans réticulaires qui sont celles d'un réseau ternaire. La blende, dont le réseau est cubique dodécaédral, a un assemblage dont les densités de plans sont celles d'un réseau cubique octaédral. Le sel gemme, dont le réseau est cubique hexaédral, a comme la blende un assemblage à densités octaédrales. La cassitérite, dont le réseau est quaternaire octaédral, montre également un assemblage tout différent.

PÉTROGRAPHIE. — Sur la sédimentation carbonatée et la genèse des dolomies dans la chaîne pyrénéenne. Note de M. Michel Longchambon, présentée par M. Pierre Termier.

Je poursuis depuis plusieurs années l'étude des sédiments pyrénéens dans le but de préciser le rôle qui revient, dans la série métamorphique, aux divers types définis par leur composition chimique. Des analyses nombreuses de ces dépôts m'ont permis de faire quelques constatations assez suggestives sur l'évolution, au point de vue chimique, de la sédimentation carbonatée dans cette chaîne.

- Si l'on examine comment se répartissent les calcaires et les dolomies dans la série sédimentaire, on observe que :
- 1. Les formations les plus anciennes que l'on connaisse avec certitude sont les minces couches et les nodules calcaires à *Orthocères* et *Cardioles* du Gothlandien supérieur; l'analyse n'y décèle que des traces de magnésie.
- 2. Dans les Pyrénées orientales et ariégeoises, au-dessus des schistes clairs assez épais qui représentent une partie du Dévonien inférieur, se développe une formation dolomitique que j'ai pu suivre, en particulier, dans le massif du Saint-Barthélemy et sur toute la bordure méridionale du massif granitique de Quérigut. Ces dolomies envahissent une grande partie du Dévonien moyen et passent à des calcaires amygdalins et à des griottes. Dans les Hautes et les Basses-Pyrénées, les dolomies dévoniennes passent latéralement à des schistes.
- 3. Tous les sédiments carbonatés du Houiller que j'ai soumis à l'analyse sont des calcaires très peu magnésiens.
- 4. Après les mouvements orogéniques de la fin de l'ère primaire, qui correspondent à la seconde grande phase hercynienne de l'Europe centrale, se déposent les sédiments permo-triasiques, formant localement de puissants amas de poudingues, de grès rouges et de schistes rutilants, puis le Trias vrai avec ses marnes et ses argiles bariolées. Le Lias montre encore une prédominance des apports détritiques. D'abord viennent les brèches du Lias, formées de masses considérables de fragments calcaires empruntés surtout au Carbonifère et passant localement à des bancs calcaires finement bréchoïdes, sans doute par trituration plus complète; ensuite les vases argileuses fines du Lias schisteux et marneux, qui renferment jusqu'à 5 pour 100 de magnésie. Il est à noter que dans les mers triasiques, rhétienne et liasiques, en dehors des apports de calcaire préexistant, le carbonate qui se précipite est de la dolomie. Elle constitue, en effet, le ciment des brèches marneuses du Keuper qui donnent les cargneules caractéristiques. Elle forme aussi le ciment des lumachelles rhétiennes et celui de la plupart des énormes brèches calcaires du Lias. Les dépôts bajociens et bathoniens qui succèdent immédiatement au Lias marneux sont les dolomies noires et fétides bien connues; elles sont extrêmement continues depuis les Corbières jusqu'à la vallée du Saison où elles passent latéralement à des schistes et à des marnes.
- 5. Le Bathonien se termine souvent par des bancs calcaires. Ils ne sont pas très constants, mais ont pu disparaître en certains points par érosion pendant l'émersion qui caractérise le Jurassique supérieur et le Crétacé inférieur.

Le ciment des brèches de base et les calcaires de l'Urgo-aptien sont presque uniquement calciques. Les marnes albiennes sont très pauvres en magnésie.

Les dolomies pyrénéennes se présentent dans des conditions telles que

j'ai été amené à les considérer, dès le début de mes études (¹), comme d'origine sédimentaire. Je ne reviendrai pas sur cette question. Je rappellerai seulement que Suess (²), pour les dolomites du Tyrol, et Lesley (³), pour les dolomies de Pennsylvanie, sont arrivés aux mêmes conclusions.

Mais il apparaît, en outre, que ces accidents dolomitiques se produisent à deux moments très comparables de l'histoire du géosynclinal pyrénéen.

A. La sédimentation magnésienne du Dévonien (schistes magnésiens et dolomies) (4) s'est produite immédiatement après les grands mouvements calédoniens qui ont commencé, dans l'Amérique du Nord, à la fin de l'Ordovicien et qui ont joué un rôle capital dans le nord de l'Europe, vers la fin du Gothlandien. Si l'on n'a pas la preuve pour les Pyrénées d'actions orogéniques intenses suivies d'émersion à cette époque, il est à noter pourtant que M. Mengel (5) a montré dans les Pyrénées orientales l'existence de poudingues et de grès dès l'étage de Caradoc et qu'ils envahissent souvent la base du Gothlandien; il est donc évident que la répercussion des mouvements calédoniens a pu se traduire dans le géosynclinal pyrénéen par des apports grossièrement détritiques. D'ailleurs, dans la montagne Noire, M. Bergeron (6) a montré qu'il existe une érosion prédévonienne; en tous cas, les premiers dépôts dévoniens y sont souvent des grès roses ou brunâtres, surmontés par 100<sup>m</sup> ou 200<sup>m</sup> de dolomie.

B. La sédimentation magnésienne secondaire commence de même immédiatement après les plissements de l'époque permienne qui, eux, ont indiscutablement affecté le géosynclinal pyrénéen. Indécise durant le Trias, le Rhétien et le Lias, où elle est troublée par le dépôt de brèches calcaires charriées, elle s'affirme dans le Bajocien et le Bathonien où elle

<sup>(1)</sup> MICHEL LONGCHAMBON, Contribution à l'étude du métamorphisme des terrains secondaires dans les Pyrénées orientales et ariégeoises (Bull. de la Carte géol. de France, n° 131, 1910-1911), p. 13.

<sup>(2)</sup> E. Suess, La face de la Terre, t. II, p. 435.

<sup>(3)</sup> Lesley, Second Geol. Survey Pa., vol. MM, 1897, p. 311.

<sup>(4)</sup> C'est ce complexe qui, dans les Pyrénées orientales et ariégeoises, a donné, par suite du métamorphisme régional, des amas de talc activement exploités.

<sup>(5)</sup> O. Mengel, voir par exemple, Comptes rendus des coll. pour 1912 (Bull. de la Carte géol. de France, nº 133, 1913), p. 161.

<sup>(6)</sup> J. Bergeron, Étude des terrains paléozoïques et de la tectonique de la Montagne Noire (Bull. Soc. géol. Fr., 3º série, t. XXVII, 1899-1900), p. 646.

forme 200<sup>m</sup> à 300<sup>m</sup> de dolomie. La sédimentation devient ensuite et reste uniquement calcique durant la fin des temps secondaires.

Il me paraît ressortir de cet exposé une liaison, au moins locale, de la sédimentation magnésienne avec les remaniements de masses continentales qui ont suivi les phases orogéniques importantes. J'essayerai de montrer ultérieurement qu'il est possible de généraliser cette relation et qu'on peut expliquer, par le moyen de la désintégration intense des roches, comment ont puêtre amenées à la mer des masses importantes de magnésie.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — Recherches sur la pulvérisabilité de la salive et des crachats tuberculeux par les courants aériens. Note de M. P. Chaussé, présentée par M. E. Roux.

Le monde médical admet que Flügge et ses élèves, et parmi ces derniers il faut citer surtout Laschtschenko et B. Heymann, ont démontré la facilité et la fréquence de la contagion tuberculeuse par les gouttelettes. Les conclusions de ces auteurs nous ayant semblé, au contraire, insuffisamment établies, nous avons effectué plusieurs séries d'expériences pour savoir si ce mode de transmission intervient et joue un rôle important dans la nature.

Chez le malade, la pulvérisation des liquides bacillifères ne peut avoir lieu que sous l'action des courants aériens crées par la toux ou la parole. Aussi, avons-nous cru nécessaire, avant de nous occuper de recherches avec les malades, de nous rendre compte si la salive et les crachats, soumis à des courants d'air de vitesse initiale variable, laissent détacher des gouttelettes respirables. A ce point de vue, nous avons examiné successivement l'effet de l'air frappant obliquement la surface des produits (ventilation superficielle) ou barbotant dans leur substance même (ventilation profonde). Il n'est pas douteux que de grosses gouttelettes soient détachées, mais il importe davantage, en matière de tuberculose, de savoir s'il y a libération de particules assez fines pour être inhalées et dans quelles conditions cette libération s'observe.

Nous avons précédemment démontré l'extrême sensibilité de la méthode des inhalations pour reconnaître si un air suspect contient des particules respiratoires (*Comptes rendus*, 13 mai et 10 novembre 1913); aussi les présentes épreuves ont-elles toujours été faites par inhalation au cobaye.

Au sujet de la virulence de la salive des tuberculeux, divers examens

nous ont montré que ce liquide contient constamment des bacilles lorsqu'il en existe un grand nombre dans les crachats; toutefois la sécrétion buccale renferme de 100 à 100 000 fois moins de microbes de la tuberculose que les produits bronchiques, ce qui atténue considérablement le danger qui pourrait résulter de sa division en gouttelettes.

Dispositif expérimental. — Dans un tube de 35<sup>mm</sup> de diamètre sur 40<sup>cm</sup> de hauteur, nous déposons une quantité importante (30<sup>g</sup> à 50<sup>g</sup> environ) de crachats riches en bacilles, ou de salive provenant des mêmes malades. Pour réaliser la ventilation superficielle, nous faisons arriver par un tube de verre de diamètre connu, coudé à 45<sup>c</sup> à 15<sup>mm</sup> de son extrémité inférieure, un courant d'air fourni par une soufflerie en caoutchouc; l'air frappe et déprime la surface du produit; cet air sort par un deuxième tube qui le conduit dans une caisse à inhalation de 86<sup>l</sup> ou de 126<sup>l</sup> dans laquelle se trouvent 6 à 10 cobayes.

Pour éprouver les effets de la ventilation profonde, nous employons le même appareil, avec cette différence que le tube d'arrivée d'air fait à son extrémité inférieure une petite anse plongeant dans le muco-pus bronchique ou dans la salive; l'air sort avec force, de bas en haut, en agitant et divisant ces liquides; des gouttelettes inégales sont ainsi produites en grand nombre, surtout avec les fortes vitesses, mais celles qui sont visibles retombent immédiatement dans le liquide. L'homogénéisation de celui-ci est rapidement réalisée dans toutes les expériences qui suivent.

La vitesse de l'air à l'orifice du tube de verre a été calculée chaque fois d'après la section de ce tube et son débit.

Résultats expérimentaux. — Qu'il s'agisse de la salive ou des crachats, la ventilation superficielle, même à la vitesse initiale de 90<sup>m</sup> par seconde, ne détache qu'un très faible nombre de particules respirables; sur 31 cobayes ayant inhalé l'air qui a frappé les liquides bacillaires, dans ces conditions, et pour 600<sup>l</sup> d'air ayant traversé l'appareil, un seul animal a contracté un tubercule pulmonaire primitif; mais sous l'influence de cette forte vitesse, il y avait eu également barbotage et éclatement de bulles.

Avec des vitesses initiales inférieures ou égales à 35<sup>m</sup> par seconde, la ventilation profonde des crachats a donné, dans cinq expériences portant sur 33 cobayes, un tuberculeux. Un cobaye sur 22 a été infecté pour une vitesse de 36<sup>m</sup>,50. Une autre expérience à la vitesse de 80<sup>m</sup> par seconde a même été entièrement négative. En faisant agir des vitesses de 55<sup>m</sup>, 64<sup>m</sup>, 85<sup>m</sup> et 150<sup>m</sup>, 11 cobayes sur 31 ont été tuberculisés; enfin la vitesse initiale invraisemblable de 242<sup>m</sup> par seconde a donné à coup sûr une infection prononcée.

Conclusions. — Nous devons donc conclure que le contact de l'air à des vitesses inférieures ou égales à 30<sup>m</sup> par seconde ne peut détacher des crachats ou de la salive qu'un très petit nombre de particules respirables. La viscosité et la cohésion de ces produits s'opposent à leur division fine sous l'action des courants aériens, lorsqu'on ne dépasse pas les vitesses ci-dessus.

Ces résultats ne sont valables qu'à titre d'indication préliminaire dans l'étude de la contagion tuberculeuse par les particules liquides provenant directement du malade.

## ANATOMIE PATHOLOGIQUE. — Leprazellen et plasmazellen. Note de MM. R. Argaud et I. Brault.

A l'examen microscopique d'une préparation de léprome, c'est le polymorphisme cellulaire qui retient surtout l'attention. Isolées ou groupées, les cellules dermiques affectent les formes les plus variables : ovalaires, polyédriques, allongées, serpentiformes, etc. Certaines sont de petite taille avec un ou deux noyaux; d'autres, plus volumineuses, sont criblées de vacuoles tantôt distinctes, tantôt confluentes et refoulant alors, à la périphérie, une coque protoplasmique ténue et multinucléée. Il arrive parfois qu'une lamelle protoplasmique s'interpose entre deux vacuoles volumineuses occupant la majeure partie du territoire cellulaire; mais la plupart du temps, les cellules vacuolisées paraissent comme ajourées par de nombreux pertuis que des traînées granuleuses séparent les uns des autres. Le Ziehl décèle d'abondants infiltrats, intraprotoplasmiques, de bacilles de Hansen.

Dans certains protoplasmes en écumoire (leprazellen de Virchow), on peut aussi trouver, par endroits, quelques granulations encore réactives qui se distinguent par leur affinité pour l'orange et leur métachromaxie, rappelant ainsi les caractères des plasmazellen et des mastzellen qui abondent d'ailleurs tout autour.

Quelle que soit l'origine des plasmazellen et des mastzellen (histiogène ou hématogène), les formes les plus jeunes ressemblent en tout point à des lymphocytes et il est facile de suivre tous les termes de passage entre les plasmazellen, par exemple, et les macrophages ou les fibroblastes.

L'examen de nos préparations de léprome nous a permis de constater que les leprazellen répondent simplement à une forme pathologique, à une vacuolisation dégénérative de certains phlagocytes considérablement modifiés par des stimulations bactériennes.

Les préparations traitées par l'hématoxyline cupro-ferrique et par le Ziehl sont parfaitement démonstratives à cet égard et révèlent, en outre, le rôle phagocytaire des plasmazellen et des endothéliums.

Contrairement à l'opinion de Unna, nous avons constaté la présence

de bacilles de Hansen, intraprotoplasmiques. Le fait est indubitable dans les cellules binucléées. Grâce à la situation des noyaux dans des plans différents, on peut, en effet, très facilement localiser les bacilles intracytoplas-

miques interposés.

Tant que la cellule n'englobe qu'un ou deux bacilles, le granuloplasme reste intact, avec cependant, autour du radkerne, une zone plus claire. Lorsque le nombre des bacilles augmente, la réaction nécrobiotique se manifeste par la vacuolisation et c'est ainsi qu'on arrive à la forme leprazellen. Quant à la multiplication nucléaire, elle se rattache à cette modalité de la déchéance cellulaire à laquelle Flemming a donné le nom d'atrophie par prolifération.

En résumé, les leprazellen de Virchow ne répondent pas à une entité structurale inhérente à la lèpre; ce sont tout simplement des cellules phlegmasiques qui dégénèrent sous l'incitation bacillaire, se vacuolisent et

finissent par devenir les cellules en écumoire.

ZOOLOGIE. — Sur la fécondité du Négril des luzernes (Colaspidema atra Latr.). Note de M. Lécaillon, présentée par M. Henneguy.

Le petit Coléoptère désigné, à cause de sa couleur noire, sous le nom de Négril, cause chaque année, dans les champs de luzerne des environs de Toulouse, des dégâts importants. Il est d'ailleurs commun aussi dans d'autres régions méridionales, tant en France qu'en différents pays. C'est surtout en mai et en juin qu'on voit les adultes, nés l'année précédente, puis les larves qu'ils engendrent bientôt, pulluler dans les champs de luzerne.

La reproduction du Négril a été étudiée par divers observateurs, plus particulièrement par deux anciens professeurs à la Faculté des Sciences de Toulouse, N. Joly en 1844 (¹) et L. Roule en 1903 (²). Le premier de ces auteurs dit avoir observé que chez le Négril l'accouplement dure souvent plus d'une demi-heure et se répète plusieurs fois (jusqu'à 4 fois), à des intervalles souvent assez éloignés les uns des autres (5 à 6 jours). La ponte des œufs se répéterait comme l'accouplement lui-même. Le nombre d'œufs

<sup>(1)</sup> Histoire d'un petit Coléoptère (Colaspis atra) qui ravage les lusernes du midi de la France (Bulletin de la Société d'Agriculture de l'Hérault, 1844).

<sup>(2)</sup> Le Négril des luzernes (Progrès agricole et viticole, Montpellier, 1903).

pondus varierait un peu selon les individus; il serait de 100 à 120 lors de la première ponte, et beaucoup moindre lors des pontes ultérieures. Suivant Roule, le Négril paraîtrait des la fin d'avril et chaque femelle pondrait en moyenne une centaine d'œufs.

Au cours d'expériences instituées, en 1913, dans le but d'étudier, avec toute la précision possible, diverses questions concernant la biologie des insectes, j'ai constaté que la fécondité du Négril était en réalité beaucoup plus grande que ne le crurent Joly et Roule. Des femelles furent capturées dès le moment de leur apparition et placées dans des conditions de milieu aussi favorables que possible (au point de vue de l'aération, de l'humidité indispensable et de la nourriture). Les unes furent tenues complètement isolées et ne purent donc s'accoupler. Les autres furent au contraire placées chacune avec un mâle et purent s'accoupler pendant toute la période de reproduction. Les œufs furent enlevés après chaque ponte, mis à part et soigneusement comptés.

Une première femelle fut capturée dès le 13 avril. Malgré de minutieuses recherches aucun autre Négril ne put être rencontré ce jour-là. Cette femelle, tenue isolée jusqu'au moment de sa mort qui arriva le 2 juin, ne pondit pas moins de 938 œufs en 20 pontes successives réparties comme le montre le Tableau suivant:

Ire	onte	, 19 au 20 avril	3σ	œufs
26	В	22 avril	25	<b>))</b> :
.3c	))	23 au 24 avril	6	» ·
40	»	24 avril	28	<b>)</b> ) .
5 e	'n	24 avril	27	, »
Pe.	. D.	26 avril	ウラ	
プ	p. I	27 au 28 avril	58	n
8a	<b>)</b> )	29 au 30 avril	$6_2$	<b>»</b>
9°	» ·	30 avril	43	» .
$\mathbf{IO}_{\mathbf{G}}$	n	3 au 4 mai	77	1)
116	n	5 au 6 mai	67	» ·
12 <sup>e</sup>	»	8 au 9 mai	68	<b>»</b>
13¢	· ))r	r6 mai	88	<b>)</b> )
14°	D-	17 au 18 mai	59	'n
15e	'n	20 au 21 mai	56	»
16e.	))	21 au 22 mai	16	<b>)</b> }
170	<b>)</b> )	24 mai	3o ·	))
18e	33	25 au 26 mai	10	33
$10_{\rm c}$	, n	26 mai	38	» .
.20°	»·-	27 au 30 mai	73	n
, ' 'i	•:	Total	938 c	eufs

D'autres femelles, capturées ensuite, tenues aussi complètement isolées, vécurent moins longtemps que la précédente et produisirent notablement moins d'œufs. C'est ainsi que l'une fournit 261 œufs en 11 pontes; une autre, 405 œufs en 14 pontes; une troisième, 329 œufs en 18 pontes; une quatrième, 193 œufs en 7 pontes.

Les femelles, mises chacune avec un mâle, s'accouplèrent, non pas quelquesois comme le dit Joly, mais à de très nombreuses reprises, pendant toute la durée de la période de la ponte des œuss. L'une fournit 142 œuss en 6 pontes; une deuxième, 81 œuss en 5 pontes; une troisième, 171 œuss en 6 pontes; une quatrième, 256 œuss en 10 pontes, et une cinquième, 291 œuss en 11 pontes.

Il résulte de ces faits que les Négrils peuvent apparaître, aux environs de Toulouse, dès la première quinzaine d'avril; que leur fécondité, dans des circonstances favorables, peut être considérable, certaines femelles pouvant pondre jusqu'à près d'un millier d'œufs; qu'il y a normalement des accouplements et des pontes se répétant, pour les mêmes individus, de nombreuses fois, et que cependant les femelles, qui îne s'accouplent pas pendant la période de reproduction, laquelle peut durer environ 1 mois et demi, pondent absolument comme les autres et ne voient pas leur fécondité diminuée. Cette fécondité est d'ailleurs très variable suivant les diverses femelles considérées.

MICROBIOLOGIE. — Sur la résistance du gonocoque aux basses températures. Note de MM. Auguste Lumière et Jean Chevrotien, présentée par M. E. Roux.

Les bactériologistes admettent unanimement que le gonocoque perd sa vitalité avec une extrême facilité; tous les traités classiques affirment que du pus blennorragique, conservé pendant 24 heures dans un tube à vaccin, est stérile et que le développement des cultures de ce microorganisme se trouve définitivement arrêté par un séjour de quelques heures à la glacière de o°.

On admet encore que les cultures du diplocoque de Neisser meurent en 75 jours ou 3 semaines et que leur ensemencement en série devient rapidement négatif.

Ne doit-on pas s'étonner de constater cetée sensibilité du gonocoque au refroidissement, alors que les autres microorganismes résistent parfaitement aux températures les plus basses ?

Cette résistance au froid a été démontrée, en effet, pour la plupart des espèces microbiennes pathogènes, par de nombreux expérimentateurs, par

Pasteur en 1861, ensuite par Von Frisch, Gibier, Pictet et Yung, d'Arsonval et Charrin, Mittchell, Fraenckel, Prudden, Allan Macfadyan, etc.

Nous nous sommes demandé si l'exception constatée jusqu'ici pour le gonocoque ne serait pas simplement le résultat de l'insuffisance des méthodes de culture et nous avons, à cet effet, institué une série d'expériences en utilisant notre nouveau milieu à base de moût de bière éminemment propre au développement du microorganisme qui nous occupe (1).

Neuf souches différentes de gonocoque provenant d'uréthrites aiguës et chroniques, depuis le deuxième jusqu'au quinzième passage, ont été maintenues pendant 48 heures au frigorigène entre — 17° et — 20°.

Ces cultures ont donné au dégel des ensemencements qui ont été tous positifs.

Dans une autre série d'essai, le refroidissement à - 20° a été prolongé pendant 10 jours sans que les microbes aient aucunement souffert de ce traitement.

Enfin, nous avons porté un autre lot de cultures dans l'azote liquide à 195° au-dessous de zéro et, après 24 heures de séjour à cette température, nous avons constaté, par de nouveaux ensemencements, que le diplocoque avait conservé toute sa vitalité.

Depuis plusieurs mois, des cultures en série, laissées pendant des journées entières à la température ordinaire, n'ont rien perdu de leurs propriétés initiales morphologiques ou microchimiques.

La virulence des cultures soumises à ces influences thermiques est en cours d'étude.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Une cause d'erreur dans l'étude de l'action biologique des éléments, chimiques : la présence de traces de zinc dans le verre. Note de M. M. JAVILLIER, présentée par M. E. Roux.

Pour apprécier l'intérêt physiologique des éléments chimiques normalement présents chez les végétaux à l'état de traces, arsenic, bore, manganèse, etc., ou l'influence d'éléments tels que cadmium, glucinium, uranium, qu'on n'y rencontre pas habituellement, la méthode classique est la culture de la plante dans des milieux artificiels, les uns privés, les autres pourvus de l'élément visé. La difficulté expérimentale réside dans l'emploi de

<sup>(1)</sup> Auguste Lumiere et Jean Chevrotier, Comptes rendus, 1er décembre 1913.

milieux-témoins strictement privés de celui-ci, comme de tout autre élément capable, si son introduction est involontaire et passe inaperçue, de troubler l'observation. Or les vases de verre qu'on emploie dans les laboratoires apportent souvent cette cause d'erreur.

Je résume dans cette Note quelques essais qui prouvent le bien fondé de

cette observation.

I. Soit à vérisier l'influence du zinc sur la croissance du Sterigmatocystis nigra (Aspergillus niger). On prépare le milieu nutritif avec des substances très pures; on le répartit par 125° dans des sioles coniques d'Erlenmeyer, les unes en verre de Bohême véritable (¹), les autres en verre d'Iéna (²). On ajoute du sulfate de zinc dans quelques matras de chaque groupe. On stérilise par chaussage à l'autoclave à 115° pendant 20 minutes. On ensemence, on met au thermostat à 34° et l'on arrête toutes les cultures à la fin du quatrième jour. On pèse les cultures sèches. A titre de comparaison, on fait la même expérience en sioles de quartz fondu.

Voici, à titre d'exemples, quelques-uns des poids secs moyens obtenus :

	. En verre	En verre	En vase
	de Bohême.	d'Iĕna.	de quartz.
Gultures témoins Cultures avec zinc	_	1,861 1,736	0,291 1,624

Même expérience avec une autre race de Sterigmatocystis nigra:

	En verre	En verre	En vase
	de Bohême.	d'Iéna.	de quartz.
Cultures témoins	0,308	г,365	0,219
Cultures avec zinc	1,823	1,762	ı,645

Ainsi, en verre de Bohême vrai et en vase de quartz, le zinc a influé sur la croissance de la plante dans des proportions considérables; en 4 jours les récoltes ont été multipliées par 5—6 et même 7,5. En verre d'Iéna au contraire, l'influence du zinc semble nulle ou très faible, les cultures témoins étant elles-mêmes de poids élevé, égal ou peu différent des cultures sur zinc. Au point de vue morphologique, toutes les cultures en verre d'Iéna se ressemblent: le mycélium est épais, blanc, rigide, anfractueux; il produit tardivement, à l'épuisement du milieu de culture, des conidies brun-roux, puis noires. En vases de Bohême ou de quartz, la différence d'aspect est frappante; en présence du zinc, le mycélium présente l'aspect précédent; en l'absence du catalyseur, il est au contraire, comme je l'ai depuis longtemps décrit, mince, à surface inférieure lisse et visqueuse; il forme hâtivement. dès la trentième heure, des conidies noires.

<sup>(1)</sup> Marque Kawalier.

<sup>(2)</sup> Marque Schott et Gen.

L'explication de ces contradictions est simple :

L'Aspergillus niger, excellent réactif du zinc, a décelé celui-ci dans le verre d'Iéna avec plus de sensibilité et autant de certitude que le meilleur des réactifs chimiques. Le zinc du verre s'est dissous dans nos milieux, surtout à la faveur de la stérilisation, si bien que les témoins eux-mêmes en contiennent.

II. Soit maintenant à comparer l'influence du cadmium, du glucinium et du zinc sur la croissance d'une autre moisissure, *Pæcilomyces varioti*. La technique est analogue à la précédente. Voici quelques-uns des chiffres obtenus (1):

		En verre de Bohème.	En verre d'Iéna,
Cultur	es témoins	, 0,050	0,540
»	avec cadmium	0,104	0,528
» ~	avec glucinium		0;512
33	avec zinc	0,425	0,528

D'une expérience telle que celle qui a été réalisée en verre de Bohême, on conclura à une influence particulière de chacun des éléments envisagés. De l'expérience en verre d'Iéna, on conclurait, au contraire, à l'équivalence de zinc, cadmium, glucinium et à leur inefficacité sur la croissance du *Pœcilomyces*, puisque les cultures témoins atteignent, en un même temps, le même poids que les cultures sur milieux additionnés de ces éléments.

Ici encore, c'est le zinc, emprunté au verre d'Iéna, qui a bouleversé les résultats expérimentaux.

Il reste cependant à fournir la preuve directe que cette interprétation est bien la bonne. J'ai chauffé à l'autoclave de l'eau distillée pure, acidifiée par l'acide chlorhydrique, de telle sorte que l'acidité correspondît à celle du liquide de Raulin, dans des fioles en verre d'Iéna, identiques à celles qui ont servi aux expériences ci-dessus.

De six litres de liquide j'ai pu précipiter, par la méthode au zincate de calcium (²), du zinc qui a été caractérisé par ses réactions usuelles; je l'ai dosé par pesée à l'état de sulfate anhydre; son poids atteignait o<sup>5</sup>, 0025. En considérant l'acidité tartrique du liquide de Raulin comme susceptible de produire une attaque équivalente, on voit que, par milieu de 125<sup>cm³</sup>, il y avait, à la disposition de l'Aspergillus, environ cinq centièmes de milligramme de zinc.

<sup>(1)</sup> Je ne cite ici qu'un fragment d'une expérience plus complète faite avec la collaboration de M<sup>me</sup> H. Tchernoroutzky.

<sup>(2)</sup> G. Bertrand et M. Javillier, Comptes rendus, t. 143, 1906, p. 900; t. 145, 1907, p. 924.

C'est plus qu'il n'en faut pour produire les effets observés (').

En résumé, les récipients de verre introduisent, dans les milieux de culture, des traces de corps capables, dans des recherches délicates de physiologie expérimentale, de fausser le sens des expériences. Le zinc se rencontre dans certains verres, le verre d'Iéna, par exemple. C'est là une importante source d'erreurs dans l'étude de l'action biologique des éléments chimiques et du zinc lui-même.

GÉOLOGIE. — Crétacé des environs de Comillas (province de Santander).

Note de M. L. MENGAUD, présentée par M. H. Douvillé.

Au sud de Comillas, entre l'embouchure du rio Turbio et la route de Cabezon de la Sal, les dépôts du Crétacé inférieur à faciès wealdien (argiles et grès micacés à lignites) reposent directement sur le Trias gypseux, facilement observable près du hameau de Riofrio. On trouve ensuite au-dessus l'Aptien récifal typique de la région cantabrique avec un niveau à Orbitolines à la base et des dolomies minéralisées intercalées entre deux masses de calcaires zoogènes à *Toucasia* et Miliolidés. La compagnie « Royale Asturienne » exploite les calamines et les blendes qui accompagnent ces dolomies à l'est de Comillas, au lieu dit *Venta de la Vega*.

Non loin de cette mine et le long de la côte, les calcaires urgoniens se montrent recouverts d'abord par 40<sup>m</sup> à 50<sup>m</sup> d'argiles et de grès micacés ligniteux peu fossilifères, ensuite par une série assez épaisse de marnes gris foncé dont les plis bien marqués sont très visibles dans les falaises. Ces marnes noduleuses me paraissent mériter une mention spéciale, car elles renferment une faune intéressante (²). On peut y recueillir, en effet, des Ostréidés (voisins de Exogyra Boussingaulti d'Orb.), Lima Cottaldina d'Orb., de nombreux Myacés, le plus souvent à l'état de moules, et surtout, Enallaster Delgadoi de Loriol 1888, Knemiceras (Placenticeras) Uhligi Choffat 1885 et Kn. Ebrayi de Loriol 1882.

Les Enallaster et les Knemiceras sont caractéristiques de quelques gisements albiens du Texas et du Pérou. M. Choffat a recueilli Enallaster

<sup>(1)</sup> Une recherche exactement symétrique, faite sur le verre de Bohême utilisé dans les mêmes expériences, est restée négative.

<sup>(2)</sup> La détermination de la plupart des échantillons recueillis m'a été bien facilitée par leur comparaison avec ceux que possède l'École des Mines. J'exprime ici, à M. H. Douvillé, tous mes remercîments.

Delgadoi et Knemiceras Uhligi dans le Vraconnien du Portugal (zone à Mortoniceras inflatum). Quant à Knemiceras Ebrayi, représenté en particulier dans les marnes de Comillas par un bel exemplaire, c'est une forme remarquable du Gault de Cosne (Nièvre) où on le rencontre associé à Douvilleiceras mamillare.

L'existence d'une faune albienne bien caractérisée au-dessus de l'Aptien à faciès urgonien de la province de Santander est un fait nouveau important pour la géologie de la région. Il me paraît utile, d'autre part, de signaler la très grande analogie, sinon l'identité, de la faune des marnes de Comillas avec celle d'une localité du sud-ouest de la province de Saragosse appelée Muela de Vicorp par de Verneuil, qui l'a explorée et a recueilli les échantillons conservés dans les collections de l'École des Mines. On y trouve un Knemiceras identique par sa forme et son ornementation à celui de Comillas et à des types figures par M. Choffat (¹), les mêmes Enallaster et les mêmes Myacés.

Les couches de Comillas et celles de la Muela de Vicorp se rattachent donc nettement, d'une part au Gault de Cosne, d'autre part à l'Albien de Portugal et d'Amérique.

GÉOLOGIE. — Oscillations des lignes de rivages pliocènes du Roussillon. Note de M. O. MENGEL, présentée par M. Pierre Termier.

Le tracé des contours de la bordure du massif primaire qui forme le promontoire oriental du Canigou m'a conduit à distinguer, au-dessus des terrasses d'érosion du Roussillon, deux cordons littoraux : l'un à l'altitude, croissante du Sud au Nord, de 150<sup>m</sup> à 225<sup>m</sup>; l'autre à la cote uniforme de 280<sup>m</sup>.

Vers la fin du Néogène supérieur (Pliocène inférieur et partie inférieure du Pliocène moyen, auct.), la mer s'avançait de part et d'autre du Canigou jusqu'à Céret et au-delà de Vinça. Par suite d'un mouvement orogénique, réplique des mouvements pyrénéens, les dépôts du Pliocène, jusqu'à l'Astien, prirent des pendages liés à un gauchissement général allant jusqu'à des plissements dans les hautes vallées de la Têt et du Sègre.

Littoral de 150m-225m. — On peut suivre cet ancien rivage tout le long du pro-

<sup>(1)</sup> P. Choffat, Faune crétacique du Portugal, vol. I, p. 4 et 5, 77 à 79, pl. II, fig. 3-5, pl. IV, fig. 2, pl. XXII, fig. 44 à 46.

montoire primaire, de Vives (150m) par Thuir (200m) jusqu'à Bouleternère (225m). Là, au voisinage du tunnel, il est indiqué: d'une part, par la ligne de discordance des strates inclinées d'un cailloutis graveleux avec des strates horizontales de même faciès, et, d'autre part, au pied d'un petit massif de calcaires dévoniens, par des sables coquillers à Ostrea (cucullata et perpiniana) et à épines d'Oursins, par des galets couverts de tubes de Serpulides, ou encroûtés de Lithothamnium, percés de trous de Lithodomes et de perforations de Géphyriens et de Polychètes, dont quelques individus gisent encore au fond des trous. On reconnaît, là, une formation semblable au « trottoir » méditerranéen actuel de Banyuls-sur-Mer.

Les galets calcaires ou quartzeux à Serpulides se retrouvent à Corbère (220<sup>m</sup>). A l'ouest de Thuir, c'est encore par les galets à Serpulides qu'à l'altitude de 200<sup>m</sup> sont recouvertes les argiles sableuses de l'Astien.

Littoral de  $280^{\rm m}$ . — J'ai été conduit à considérer, dans la masse des sédiments détritiques du promontoire nord-est du Causse de Thuir, deux dépôts différents, notés indistinctement  $(p^{ob}-p')$  sur la feuille de Céret. L'un est constitué par des assises sub-horizontales de brèches et poudingues fortement cimentés, à éléments calcaires, schisteux ou cristallins; l'autre est formé par des argiles de rubéfaction à petits cailloux anguleux.

La première formation se termine à la cote 280<sup>m</sup>, sur un substratum de calcaires dévoniens. Les galets portent des tubes de Serpulides identiques à ceux du « trottoir » de 225<sup>m</sup>. J'y ai, de plus, rencontré un galet tapissé des restes d'un organisme, non encore déterminé, mais dont l'aspect rappellerait assez les tubes cloisonnés d'une éponge calcaire de la famille des Pharétrones.

D'ailleurs, ce cordon caillouteux a laissé, à l'altitude uniforme de 280<sup>m</sup>, des témoins suffisamment nombreux pour qu'il soit difficile de ne pas le regarder comme un cordon littoral. C'est à 280<sup>m</sup> que montent les galets et sables quartzeux qui forment l'épais dépôt détritique qui barre la vallée de la Têt, de Rodès au col Ternère, au sud-est duquel, à 280<sup>m</sup> également, se rencontrent des Serpulides. Sur le front oriental du promontoire du Canigou, un peu au nord-est de Montauriol, il existe un piton formé de terrains de transport schisteux et couronné d'un cailloutis de calcaires gothlando-dévoniens; ce cailloutis est à la cote 280<sup>m</sup>. C'est également à cette cote que le cailloutis à blocs se termine, sur un substratum schisteux, entre Saint-Ferréol et Céret. Plus au sud encore, c'est à 280<sup>m</sup> qu'au-dessus du Pont de Reynès, à l'ancien estuaire du Tech, j'ai retrouvé le cailloutis à blocs. Enfin, c'est vers 280<sup>m</sup>, entre Céret et Maureillas, que commence le palier de base du Pic de Boulerie.

Conclusions. — Des considérations qui précèdent et, en particulier, du plissement des dépôts du Néogène supérieur, du relèvement de 150<sup>m</sup> à 225<sup>m</sup> (qui ne peut être le résultat de l'érosion) de la ligne de discordance de ces dépôts avec les dépôts post-néogènes, de l'existence d'un « trottoir » à 225<sup>m</sup>, bien que la ligne de discordance en amont du tunnel de Bouleternère, de part et d'autre de Vinça, monte à près de 250<sup>m</sup>, de la régularité des assises à vestiges marins du Causse de Thuir à la cote 280<sup>m</sup>, de la

constance de cette cote, et ensin de l'existence, en discordance sur ces assises, des argiles de rubésaction à la cote de 220<sup>m</sup>, il semble résulter qu'à la fin du Néogène il s'est produit un mouvement orogénique qui affecta toute la partie orientale des Pyrénées, avec maximum d'effet suivant les vallées de la Têt et du Sègre, ainsi que sur le revers méridional des Albères. Ce mouvement occasionna un premier retrait de la mer, de Vinça au col de Ternère, et le littoral de 150<sup>m</sup> se constitua. Mais son horizontalité sut bientôt détruite par une sorte de mouvement de bascule qui amena de nouveau un relèvement relatif de la vallée de la Têt par rapport à celle du Tech.

A cette pulsation posthume succéda un mouvement épirogénique qui ramena la mer vers l'Ouest. Et c'est sur le littoral de 280<sup>m</sup> que vinrent s'étaler les cordons caillouteux apportés par les rivières qui coulaient alors au niveau de ce que j'ai appelé, en 1906, le « palier supérieur » des vallées, encore marqué par des lambeaux de cailloutis en continuité manifeste (Céret à Taulis) avec le cordon littoral.

La mer se retira ensuite. Le ruissellement sur les nouvelles surfaces exondées donna les argiles de rubéfaction, pendant que les eaux fluviatiles affouillaient à nouveau les assises du Pliocène.

GÉOLOGIE. — Sur la structure du Plateau des Beni Mtir (Maroc central). Note de M. Louis Gentil, présentée par M. Pierre Termier.

La grande tribu des Beni Mtir s'étend au sud-est de Meknès. Elle occupe, d'une part, la région de plaine qui forme le prolongement occidental du Saïs, d'autre part, le plateau qui, commençant à Kasba El Hajeb, se poursuit jusqu'au pays des Beni Mguild.

Je rappellerai que la plaine est formée par les dépôts du détroit Sud-Rifain, ici constitués par les argiles et les grès vindoboniens, surmontés par des calcaires et des marnes lacustres marquant les vestiges d'un lac pliocène d'un diamètre de plus de 40km et que j'appellerai le lac de Meknès.

La structure du plateau situé plus au Nord m'est apparue assez clairement à la suite d'une récente reconnaissance. Il est formé d'un soubassement primaire recouvert par un entablement jurassique.

Le soubassement apparaît au Sud et à l'Est chez les Beni Mguild, notamment dans la coupure de l'oued Tigrigra et de l'oued Amras. Il est essentiellement formé par le Carbonifère et par le Permien vraisemblablement surmonté par le Trias.

Le Carbonisère montre, de la base au sommet :

- a. Calcaires blancs à Entroques, en bancs alternant avec des lits schisteux, sur une épaisseur de plus de 60<sup>m</sup>.
  - b. Schistes argileux, avec bancs de grès à mauvaises empreintes végétales, 150m.
- c. Schistes argileux à nodules siliceux (plus de 150<sup>m</sup>) renfermant des tiges d'Encrines, des Bivalves et des Gastéropodes. On trouve également dans ces schistes des Orthocératidés.
  - d. Une centaine de mètres d'épaisseur de schistes bruns avec lits gréseux.

La puissance totale de ces dépôts dépasse 500<sup>m</sup>. Ils rappellent fidèlement, par leur faciès et leurs empreintes fossilifères, la série dinantienne que j'ai décrite dans l'Amalat d'Oudjda, notamment au col de Djerada (1).

Le Permo-trias est constitué par des argiles et des grès rouges, avec traces gypseuses, entremêlés de coulées de laves et de lits de tufs de porphyrites ou de mélaphyres, très altérés, chargés de chlorite, de calcite et traversés par des filonnets de quartz et de calcédoine. Cet ensemble représente le Permo-trias avec le faciès qu'il affecte dans le Haut-Atlas et dans le pays des Chaouîa.

Le Jurassique est formé de bancs de grès siliceux blancs, surmontés de calcaires gris compacts et de dolomies grenues. On trouve çà et là, dans les calcaires, des empreintes de Mollusques bivalves ou gastéropodes avec des Nérinées. Cette série représente la partie la plus élevée du Jurassique du massif du Zerhoun.

La tectonique de ces régions offre un certain intérêt.

Les dépôts dinantiens sont énergiquement plissés. Ils forment, entre l'Ari Boudaa et le plateau des Beni Mtir, ainsi qu'à l'ouest de ce dernier, chez les Beni Mguild, une série d'arêtes calcaires ou de collines schisteuses mamelonnées orientées du Nord-Est vers le Sud-Ouest et marquant ainsi la direction de la chaîne hercynienne. Nous retrouvons ici la branche varisque de la chaîne carbonifère que j'ai signalée dans le nord du pays des Chaouîa. Par contre, les couches rouges permo-triasiques sont peu dérangées et reposent en discordance angulaire sur le Dinantien; elles montrent ainsi qu'elles se sont déposées sur les vestiges de la chaîne hercynienne, arasée et transformée en pénéplaine.

Il est important de faire remarquer que les faits tectoniques ci-dessus sont identiques à ceux que j'ai signalés en Chaouîa. Le Jurassique est transgressif sur son soubassement paléozoïque et, malgré l'allure peu mouvementée du Permo-trias, on peut constater la discordance angulaire qui sépare les couches rouges des terrains secondaires superposés.

Ainsi que je l'avais pressenti en 1911 (2) en touchant à Kasba el Hajeb, le plateau des Beni Mtir a une architecture tabulaire; il montre seulement de faibles ondulations de ses couches, comme aux environs d'Ifrane, avec les fréquentes fractures habituelles aux pays tranquilles.

<sup>(1)</sup> Nouv. Arch. Miss. scientif., t. XVI, p. 202-203, Paris, Imp. nat., 1908.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, t. 154, 8 janvier 1912, p. 91.

L'une d'elles, que j'avais envisagée hypothétiquement d'après un itinéraire de M. de Segonzac (1), se montre effectivement, séparant l'Ari Boudaa du plateau des Beni Mtir par une dénivellation de 400<sup>m</sup> à 500<sup>m</sup>; de sorte qu'il faut considérer ce dernier comme affaissé par rapport au plateau qui s'étend au Sud. Mais, contrairement à ce qu'on pouvait penser, la chaîne plissée ne commence pas encore à l'Ari Boudaa.

On se rend compte, à Azerou, que le régime tabulaire se poursuit encore plus au Sud, et il est probable que les premières grandes rides du Moyen-Atlas ne commencent pas avant le djebel Fezzaz. On peut voir, du sommet élevé d'El Koudiat (1772<sup>m</sup>), que cette montagne se continue par une suite de crêtes proéminentes jusqu'au djebel Bou Iblal chez les Beni Ouaraïn.

Ainsi le Moyen-Atlas serait moins étalé que je ne l'avais pensé, compris entre le djebel Fezzaz et la haute vallée de la Mlouya. Par contre, les plateaux de l'Ari Boudaa et celui des Beni Mtir font encore partie de la Meseta marocaine, les faibles ondulations qu'on y rencontre, marquant dans le régime tabulaire, la répercussion très attenuée des efforts orogéniques qui ont plissé la grande chaîne.

Nous voyons ainsi se préciser la conception que je m'étais faite d'un Moyen-Atlas comprimé entre deux régions tabulaires : celle de la Meseta marocaine à l'Ouest et au Nord-Ouest et le plateau du Rekkam, de Debdou et des Beni Bou Zeggou au Sud-Est et à l'Est.

L'affaissement du plateau des Beni Mtir a provoqué l'épanchement de laves basaltiques. Les pitons de Bezoult er Rhatia, d'El Koudiat et de l'Outiqui, représentent d'anciens cônes de débris essentiellement formés de scories. Des coulées s'en échappent qui ont recouvert le plateau et suivi le fond des vallées préexistantes actuellement rajeunies (vallées de l'oued Tigrigra, de l'oued Amras, etc.).

Ainsi se trouvent superposées deux séries d'épanchements volcaniques, séparées par une très longue période des temps géologiques. La première, dont j'avais prévu l'existence, est permo-triasique, la seconde est néogène.

On pourrait croire, au premier abord, que les volcans basaltiques des Beni Mtir sont quaternaires; mais leur âge est certainement plus ancien, il remonte au moins au Pliocène. On peut constater, en effet, que les cavités cratériennes ont totalement disparu, ainsi que les parties superficielles scoriacées des coulées; de plus, tout un réseau hydrographique important a été creusé dans les calcaires et les dolomies jurassiques postérieurement à l'épanchement des laves. Le déversement en cascades basaltiques des coulées de l'Outiqui dans la plaine des Beni Mtir, semblerait montrer que ces épanchements sont d'âge très récent; mais il ne fait que confirmer, à mon sens,

<sup>(1)</sup> Le Maroc physique, Alcan, édit., Paris, 1912, p. 78.

l'idée que j'ai émise plus haut de la mer miocène du détroit Sud-Rifain venant battre en falaise le bord du plateau jurassique des Beni Mtir.

Les volcans basaltiques des Beni Mtir datent des dernières convulsions du Moyen-Atlas, ils sont contemporains des dislocations du plateau tabulaire contre lequel la chaîne est appuyée.

VULCANOLOGIE. — L'exhalaison du Kilauea en 1910. Note de M. Albert Brun, présentée par M. A. Lacroix.

Une Note de MM. Arthur Day et E.-S. Shepherd, parue dans les *Comptes rendus* du 24 novembre 1913, commente les expériences que j'ai exécutées en 1910 au Kilauea, et donne une explication, inadmissible selon moi, du fait que j'ai observé: que le mélange de l'exhalaison cratérienne avec l'atmosphère contenait moins d'eau que l'atmosphère ambiante et pure.

Ces savants admettent que les actions réunies de la fumée de soufre, du SO<sup>2</sup> et SO<sup>3</sup>, suffisent pour expliquer cet abaissement du titre hygrométrique. Mais cette explication, purement chimique, ne répond pas à l'étude que j'ai faite sur le terrain. J'ai constaté que, toutes les fois que de la fumée de soufre était volatilisée avec de l'acide sulfurique, ces deux corps étaient toujours accompagnés d'assez d'eau pour saturer l'exhalaison et augmenter le titre aqueux de l'atmosphère (¹) qui, elle, n'était pas saturée.

Ceci était vrai, aussi bien pour les fumerolles extérieures que pour celles intérieures du cratere, et était sensible à une grande distance du point d'émergence.

On ne peut pas non plus invoquer une déshydratation par l'acide sulfurique qui tapisse les fentes des roches internes du cratère, parce que, à la température de ces roches, l'acide ne déshydrate pas l'air ambiant.

L'exhalaison du lac de lave devait donc être quasi sèche. Si elle eût été accompagnée, à sa sortie, seulement d'assez de vapeur d'eau pour la saturer elle-même, elle n'eût pas changé le titre hygrométrique atmosphérique, tandis qu'en réalité ce titre était constamment abaissé.

Les gaz recueillis par MM. Day et Shepherd en 1911, non seulement étaient saturés de vapeur d'eau, mais laissaient encore condenser de l'eau liquide. Si pareille exhalaison eût existé en 1910, au lac de lave, l'hygro-

<sup>(1)</sup> Recherches sur l'exhalaison volcanique, p. 169 et 250.

mètre, dont on connaît la sensibilité, l'eût accusée avec certitude. Quoique d'apparence contradictoire, ces deux résultats ne peuvent, en aucune façon, s'infirmer l'un l'autre.

Pour ce qui concerne le chlore ('), mes chiffres établissaient déjà la grande pauvreté des laves du Kilauea en cet élément. Malgré la présence du soufre, le chlore se constate sans amphibologie.

A 16 heures et demie, l'Académie se forme en Comité secret.

# COMITÉ SECRET.

La Section de Chimie, par l'organe de son Doyen, présente la liste suivante de candidats à la Chaire de Chimie appliquée aux Industries des chaux et ciments, céramique et verrerie, vacante au Conservatoire des Arts et Métiers par suite du décès de M. Verneuil:

En première ligne..... M. Boudouard En seconde ligne.... M. Granger

Les titres des candidats sont discutés. Le vote de l'Académie aura lieu dans la prochaine séance.

La Section de Médecine et Chirurgie, par l'organe de son Doyen, M. Ch. Bouchard, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par le décès de M. Lucas-Championnière:

Les titres des candidats sont discutés. L'élection aura lieu dans la prochaine séance.

La séance est levée à 18 heures et demie.

G. D.

<sup>(1)</sup> ARTHUR DAY et E.-S. SHEPHERD, Comptes rendus, t. 157, 1913, p. 1029, note.

#### BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

#### OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 12 JANVIER 1914.

Comité international des Poids et Mesures. Procès-verbaux des séances; 2° série. Tome VII: Session de 1913. Paris, Gauthier-Villars, 1913; 1 vol. in-8°.

Fougères du Congo belge de l'Herbier du Jardin botanique de l'État, à Bruxelles, par le Prince Bonaparte. (Extr. du Bulletin du Jardin botanique de l'État, à Bruxelles; t. IV, 1913.) Bruxelles, Goemaere, décembre 1913; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Cours de Mécanique appliquée aux machines, professé à l'École spéciale du Génie civil de Gand, par J. Boulvin, Correspondant de l'Institut; 3° fascicule (3° édition): Théorie des machines thermiques, avec 218 figures. Paris, L. Geisler, 1913-1914; 1 vol. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Géologie des chaînes jurassiennes et subalpines de la Savoie, par Joseph Revil; t. 1 et II. Chambéry, Imprimerie générale savoisienne, 1911-1913; 2 vol. in-8°. (Présenté par M. Pierre Termier.)

Quelques expériences sur la croissance des Algues marines à Roscoff; Note préliminaire, par M<sup>me</sup> Paul Lemoine. (Bulletin de l'Institut océanographique; n° 277, 25 déc. 1913.) Monaco; 1 fasc. in-8°. (Présenté par M. Georges Lemoine.)

Factorisation des grands nombres et application, par A. Gerardin. (Extr. de Wiskundig Tijdschrift; 10 janv. 1913.) 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Méthodes permettant de reconnaître si un très grand nombre est premier, par Andre Girardin. (Extr. des Comptes rendus du Congrès des Sociétés savantes en 1912: Sciences.) Paris, Imprimerie nationale, 1913; 1 fasc. in-8°.

Essai sur l'amélioration du régime du fleuve Congo par la régularisation du débit des lacs et anciens lacs congolais, par le capitaine ROBERT THYS. S. I., publié par la Compagnie du Congo pour le commerce et l'industrie; 1 fasc. in-4°.

L'Euthanasie: Assassinat médical ou suprême charité? par Jules REGNAULT. (Esculape; septembre 1913.) Paris, A. Rouzaud; 1 fasc. in-4°.

Annales du Musée colonial de Marseille; 28e année, 3e série, 1er vol., 1913. Marseille; 1 vol. in-8e.

## ERRATA.

(Séance du 5 janvier 1914.)

Note de M. Lecornu, Sur un projet de « Monument de l'heure »:

Page 19, ligne 6, au lieu de la concordance journalière des observatoires astronomiques faites en France et à l'étranger, lire la concordance journalière des observations astronomiques faites en France et à l'étranger.

Note de M. Ch. Dhéré, Détermination photographique des spectres de fluorescence, etc. :

Page 66, ligne 2, au lieu de λ648μμ, 0, lire λ647μμ, 0.

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

### SÉANCE DU LUNDI 19 JANVIER 1914.

PRÉSIDENCE DE M. P. APPELL.

# MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

SPECTROSCOPIE. — Étude précise du deuxième groupe de bandes de l'azote dans le champ magnétique. Reconnaissance de la nature des déplacements. Note de MM. H. DESLANDRES et L. D'AZAMBUJA.

Nous nous sommes proposé d'étudier plusieurs spectres de bandes émis dans le champ magnétique, et avec les moyens les plus puissants dont dispose l'Observatoire de Meudon.

Notre but est de reconnaître le lien général qui unit l'action magnétique aux séries de raies en progression arithmétique qui, d'après les recherches déjà anciennes de l'un de nous, forment chaque bande. Déjà, dans une première étude de la bande ultraviolette de la vapeur d'eau, nous avons été conduits à la loi suivante, un peu élargie ensuite après les recherches de Deslandres et Burson sur le troisième groupe de l'azote et la bande violette  $\lambda$  3889 du gaz de l'éclairage: Les raies d'une même série arithmétique sont toutes déplacées dans le même sens, ou sont toutes divisées de la même manière, avec des dissymétries de même sens, les déplacements, les écarts et rapports d'éclat des composantes étant seulement variables d'une raie à l'autre (¹).

<sup>(1)</sup> La loi comprend comme cas particulier le resserrement des doublets et triplets étroits, annoncé par Fortrat; mais, dans ce dernier phénomène, il y a probablement quelque chose de plus, il y a le fait suivant sur lequel on doit appeler l'attention. D'après nos recherches, lorsque les deux ou trois raies sont réunies, la raie unique

Nous nous sommes proposé de vérifier la loi sur le deuxième groupe de l'azote, qui a été présenté il y a 25 ans, par Deslandres, comme le type des spectres de bandes, et dont la structure est actuellement bien connue. Chacune des cinquante bandes de ce spectre magnifique est formée par la répétition suivant la loi arithmétique de deux séries de triplets, qui ont une largeur inégale et seront appelés le grand et le petit triplet. Autrement on peut dire qu'elle est formée par six séries arithmétiques de raies simples qui sont enchevêtrées (1). (Voir les dessins de ce spectre et de ses bandes publiés dans les Comptes rendus, par Deslandres, t. 401, 1885, p. 1256; t. 103, 1886, p. 375; t. 138, 1904, p. 317; voir aussi le dessin du Tome 157, 1913, p. 671, qui donne à une grande échelle une portion de la bande λ 3008<sup>4</sup>,5 N 25009. Voir ensin les figures ci-après qui représentent à une échelle plus grande encore une portion plus petite de la même bande, avec un grand et un petit triplet.)

Ce spectre, à tous égards curieux, a été déjà l'objet de recherches dans le champ magnétique. En 1898, H. Becquerel et Deslandres le photographient dans un champ de 24000 gauss, et avec un spectrographe de dispersion seulement moyenne (réseau de Rowland et lentilles de 1<sup>m</sup>, 25, qui, vers λ 400, donnent un écart de omm, 32 pour 1 angstrom). Les raies de ce spectre et d'autres spectres similaires ont été trouvées insensibles (2), alors que, dans les mêmes conditions, les raies du spectre de lignes de l'azote étaient fortement divisées; et ce résultat négatif a été confirmé par Michelson (1899),

par Purvis (1907) et Croze (1913).

résultante, en général assez large, semble devenue insensible au champ. Il faudra vérifier avec des champs toujours croissants si les raies restent réunies ou se séparent de nouveau. Le phénomène de Fortrat est probablement différent de celui de Paschen et Back, relatif aux spectres de lignes et auquel on le compare. La raie unique résultante, avec le spectre de lignes, reste toujours sensible au champ.

<sup>(1)</sup> D'après des recherches récentes, sur ces six raies qui sont simples avec des appareils ordinaires, trois de ces raies sont, avec une très forte dispersion, des doublets extrêmement serrés. Mais l'étincelle d'air, employée ici, est à la pression atmosphérique, et les raies sont élargies. Les doublets ci-dessus sont peu nets sur les épreuves, et nous les avons représentés sur les figures par des raies élargies.

Les petits triplets forment la tête de la bande, et les grands triplets forment surtout la queue. Il y a une sorte d'opposition entre les grands et les petits triplets, entre a et α, b et β, c et γ (voir le dessin de 1904 et les figures ci-dessous).

<sup>(2)</sup> En fait, II. Becquerel et Deslandres ont simplement annonce que les rales de la bande n'offraient pas la division Zeeman ordinaire dans les conditions de leur expérience.

Entre temps, Dufour avait indiqué d'autres spectres de bandes (fluorures des métaux alcalino-terreux) qui subissent dans le champ une division comparable à celle des spectres de lignes, et avec un écart des composantes voisin de l'écart normal; ce qui impliquait deux classes distinctes de spectres de bandes.

C'est à Fortrat que revient le mérite d'avoir indiqué le premier que les spectres supposés insensibles sont en réalité modifiés, beaucoup plus faiblement que les autres, mais modifiés. Les moyens mis en œuvre par les premiers observateurs étaient insuffisants. Or Fortrat a pu utiliser les appareils puissants réunis par Weiss à Zurich, à savoir un nouvel électro-aimant qui assure des champs de 40000 à 50000 gauss, et deux grands spectrographes à 11 prismes de flint ou de quartz, avec chambre de 1<sup>m</sup>, 50, qui donnent pour 1 angström un écart de 1<sup>mm</sup>, 08 et 0<sup>mm</sup>, 37 vers à 4340 et de 3<sup>mm</sup> vers à 2350.

Fortrat annonce que la plupart des raies sont déplacées, mais sans division et sans polarisation. Le déplacement est surtout net pour les doublets et triplets étroits qu'il étudie presque exclusivement et qui sont simplifiés. Le triplet ou doublet très serré est réduit à une raie unique; s'il est moins étroit, il est seulement rétréci, la raie centrale étant renforcée, et les raies extrêmes qui sont rapprochées étant affaiblies et élargies. Avec une largeur plus grande du triplet, il n'y a pas de modification sensible.

Fortrat donne peu de détails sur le deuxième groupe de l'azote dont il a photographié quelques bandes. Dans une première Note des Comptes rendus de mai 1913, il note seulement qu'un doublet anormal (dN = 0.5) de la bande ultraviolette  $\lambda 3159$  est réduit à une raie unique. Dans une seconde Note, du 24 novembre, publiée après notre première Note sur la bande de la vapeur d'eau, il cite plus particulièrement le déuxième groupe de l'azote parmi les spectres qui sont simplifiés, et rapproche ses triplets de ceux de la bande verte du carbone  $(\lambda 3165)$ , en ajoutant que tous les triplets des deux spectres ont la même sensibilité au champ magnétique (1).

Tels étaient les faits publiés sur le deuxième groupe de l'azote dans le champ magnétique, lorsque nous avons entrepris la même recherche. Or nos résultats avec les deux bandes λ 4059,5, N 24633 et λ 4998,5, N 25009, spécialement étudiés, diffèrent notablement de ceux qui précèdent.

Les triplets grands et petits de ce spectre sont plus larges que les doublets et triplets qui ont montré nettement la simplification signalée par Paschen et Back dans les spectres de lignes, et par Fortrat dans les spectres de bandes. Le triplet de l'oxygène et le doublet du sodium, présentés par Paschen et Back ont en nombres de vibration une largeur de dN 1,88 et 2,49. Les doublets et triplets de la bande verte du carbone ( $\lambda$ 5165), qui sont les seuls décrits en détails par Fortrat, ont, entre les

<sup>(1)</sup> Comme on le verra plus loin, la sensibilité des triplets de l'azote au champ magnétique n'est certes pas la même pour tous.

deux premières arêtes, des largeurs de dN 0,65 à dN 0,26 et de dN 2,07 à dN 1,16. D'autre part, dans la bande N 25009 du deuxième groupe de l'azote, les grands triplets varient en largeur de dN 11,9 à 5,5 et les petits de dN 6,8 à 4,3; de plus, dans le champ magnétique, ces triplets n'ont pas leurs composantes extrêmes affaiblies, comme dans la bande verte du carbone; ils sont plutôt à rapprocher des doublets de la vapeur d'eau très larges (de dN 57 à dN 20).

Cependant Fortrat met la bande de la vapeur d'eau à part des spectres précédents dits à simplification, et la rapproche de la bande violette du carbone (\(\lambda 4390\)) dont les doublets étroits et même les raies ne sont pas, d'après lui, simplifiés ou déplacés. Mais l'étude de cette dernière bande faite à Meudon par Deslandres et Burson, étude qui sera prochainement publiée, conduit à une conclusion tout autre. Avec une grande dispersion, toutes les raies deviennent des doublets très étroits que le champ ramène à une raie unique centrale. Cette bande du carbone \(\lambda 4390\) est, au contraire, un très bon exemple des bandes à simplification de Fortrat, et elle est différente de la bande de la vapeur d'eau.

Sur d'autres points, les divergences dans les résultats avec le deuxième groupe de l'azote sont plus fortes et plus nettes. D'après nos observations, les déplacements des raies ont lieu avec division et polarisation au moins avec quatre séries sur les six séries de chaque bande. Les grands triplets sont resserrés avec certaines vibrations, mais agrandis avec d'autres. Enfin le doublet anormal de la bande N 25009, qui correspond au doublet anormal (\lambda 3141,7) de la bande ultraviolette étudiée par Fortrat, est non rétréci, mais élargi (1).

Nos observations ont été conduites de la façon suivante : L'électro-aimant de l'Observatoire, qui est du petit modèle Weiss, a été remplacé par un autre un peu plus puissant, à circulation d'eau extérieure, qui assure un gain de 5000 gauss et permet de placer l'étincelle d'air ou d'azote dans un champ de 35 000 gauss. L'appareil spectral est le grand spectro-héliographe à trois grands prismes de flint, employé avec des chambres de 3<sup>m</sup> et de 7<sup>m</sup>. Les écarts qui, vers λ 400, correspondent à 1 angström ont respectivement o<sup>mm</sup>, 58 et 1<sup>mm</sup>, 40. L'observation, qui est photographique, est faite d'abord dans la direction perpendiculaire aux lignes de force, puis dans la direction parallèle; on juxtapose les deux vibrations

<sup>(1)</sup> Nous appelons doublet anormal la raie qui, dans une série arithmétique de raies simples, est accidentellement double. Voir Comptes rendus, t. 157, 1913, p. 671.

parallèle et perpendiculaire, ou les deux vibrations circulaires droite et gauche, entre deux spectres de l'étincelle émis sans le champ, et l'on ajoute deux spectres dits de contrôle, photographiés au commencement et à la fin, qui donnent le déplacement total dû à la variation de la température

pendant la pose.

Les figures 1 et 2 ci-après donnent les déplacements dans l'observation perpendiculaire aux lignes de force et dans l'observation parallèle, pour une petite portion du milieu de la bande; les figures 3 et 4 donnent le même relevé pour une autre portion voisine de la tête. Chaque portion comprend un grand triplet et un petit triplet dont les raies sont désignées par les lettres abc, αβγ. Or, d'une manière générale, les raies a et a du grand et du petit triplet sont déplacées vers le violet, et les raies b et  $\beta$ , c et y vers le rouge; même le déplacement est, en général, plus grand avec la vibration parallèle = qu'avec la vibration perpendiculaire 1. Dans la figure 3, c'est-à-dire près de la tête, la vibration perpendiculaire avec la raie a offre deux composantes Zeeman ordinaires, inégales d'éclat, et dont l'écart est environ le cinquième de l'écart normal (1). Or, de la tête à la queue, cet écart va en diminuant, le centre des deux composantes étant toujours moins dévié vers le violet que la vibration parallèle. Tout se passe comme si l'on avait un triplet élémentaire de Zeeman, dont les deux vibrations parallèle et perpendiculaire sont toutes deux déplacées vers le violet, et de quantités inégales.

La raie  $\alpha$  du petit triplet se comporte comme la raie a, mais avec un écart des composantes qui croît au contraire de la tête à la queue, et en restant toujours petit (²). D'autre part, les raies c et  $\gamma$  présentent les mêmes particularités que les raies a et  $\alpha$ , mais du côté rouge du spectre. Quant aux raies centrales b et  $\beta$ , elles ont aussi un déplacement vers le rouge, déplacement qui est très faible; un appareil plus puissant sera nécessaire pour fixer les positions respectives de leurs composantes.

De plus, si l'on examine les figures 2 et 4, de l'observation parallèle au

<sup>(1)</sup> La raie  $\alpha$  de la figure 3 est encore assez éloignée de la tête de sa série arithmétique. Or, lorsqu'on se rapproche de cette tête, les raies  $\alpha$  s'affaiblissent beaucoup; si l'on pouvait remonter jusqu'à elle, on aurait peut-être alors l'écart normal, ainsi que dans une série de la bande  $\lambda 3898$  du gaz de l'éclairage. Dans la même région, les raies  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et b ont des écarts beaucoup plus faibles, et sont à rapprocher d'une autre série du gaz de l'éclairage, voisine de la première.

<sup>(2)</sup> Les séries  $\alpha$  et  $\alpha$  sont donc opposées à ce point de vue, elles ont été notées déjà comme opposées sur d'autres points.

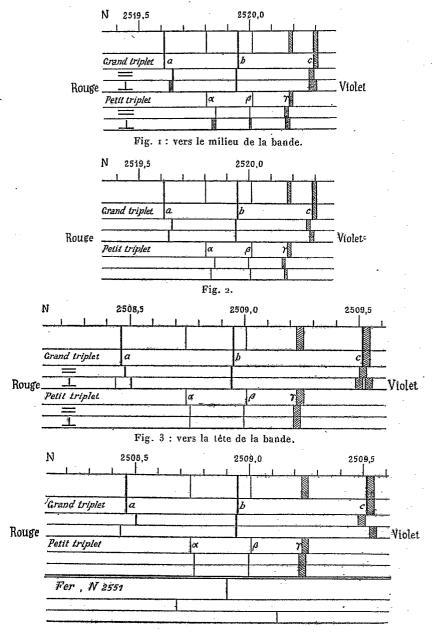


Fig. 4.

Fig. 4.

Les figures 1 et 3 représentent deux portions différentes de la bande N 25009, qui comprennent chacune un grand et un petit triplet. Au-dessous de chaque triplet, dans deux petites cases horizontales sont les divisions ou déplacements des raies avec les ribrations parallèle = et perpendiculaire 1 dans l'observation perpendiculaire aux lignes de force.

Les figures 2 et 4 donnent les divisions des mêmes raies dans l'observation parallèle aux lignes de force avec les vibrations circulaires droite et gauche. Au-dessous de la figure 4 on a représenté dans trois cases une raie voisine du fer N 25508 et ses divisions avec les mêmes vibrations et le même champ magnétique (33 000 gauss). La comparaison avec les raies de l'azote fait ressortir le sens de l'effet magnétique et la petitesse de l'écart des composantes dans le spectre de bandes. L'écart des composantes de la raie du fer est égale aux 3 de l'écart normal.

champ, et le bas de la figure 4 qui donne la raie du fer  $\lambda 3920$ , N 25508, placée dans les mêmes conditions que les raies de l'azote, on constate que les raies b et  $\beta$ , c et  $\gamma$  offrent l'effet Zeeman négatif, comme les raies du fer et des spectres de lignes; mais les raies a et  $\alpha$  présentent l'effet inverse ou positif. Le champ magnétique révèle des différences profondes entre les raies de ces triplets qui, au premier abord, et au moins avec une

dispersion moyenne, paraissent identiques (1).

L'étude actuelle, d'ailleurs, ne peut donner qu'un premier aperçu de ces phénomènes, en réalité très complexes, et elle sera complétée prochainement (²). Elle montre cependant que la loi posée au début s'applique au deuxième groupe de l'azote et est probablement générale. Elle vérifie aussi les prévisions de Deslandres sur la nature des déplacements annoncés dans les spectres de bandes. Dans ce groupe de l'azote, de même que dans la bande violette du gaz de l'éclairage, les déplacements ont lieu avec division et polarisation, et se ramènent à des divisions Zeeman ordinaires, un peu modifiées. Un autre caractère important de ces divisions est, avec certaines séries, le faible écart des composantes, qui peut correspondre à des charges électriques mobiles, positives ou négatives, et de masse plus grande que l'électron. Deslandres espère que l'étude complète du phénomène pourra éclaircir plusieurs points encore obscurs ou complexes, et mettre en relief l'influence de la structure atomique dans la molécule vibrante, et le rôle spécial de ses diverses parties.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — Sur le rôle et l'état du fluor dans l'économie animale. Note de M. Armand Gautier.

Nous avons établi, avec M. P. Clausmann, que le fluor fait partie de tous

<sup>(1)</sup> Nous rappelons qu'avec une dispersion très forte, les raies c et  $\gamma$ , b et  $\beta$  deviennent des doublets très étroits, alors que les raies  $\alpha$  et  $\alpha$  restent simples. De plus, dans la bande  $\lambda$  3371, qui offre une série de grands triplets plus étendue que les autres bandes, ces grands triplets, en s'éloignant de la tête, se resserrent, et l'intervalle des raies b et c diminue plus vite que celui des raies a et b. Ces différences sont en accord avec celles révélées par le champ. On peut même inférer de l'action magnétique que les raies a et a sont réellement simples.

<sup>(2)</sup> Il y a lieu de considérer l'écart des composantes et le déplacement de leur milieu par rapport à la raie initiale. La loi des variations de cet écart et de ce déplacement avec l'intensité du champ et le numéro d'ordre des raies est à rechercher.

les organes de l'animal, mais que sa quantité varie remarquablement en chacun d'eux; ainsi pour 100<sup>g</sup> de tissu calculés, ec, on trouve, dans l'émail dentaire, 180<sup>mg</sup> de fluor; dans les os, 56<sup>mg</sup>; dans l'épiderme, 17<sup>mg</sup>; dans les cartilages, 4<sup>mg</sup> à 5<sup>mg</sup>; dans le cerveau, 3<sup>mg</sup>; dans le sang, 2<sup>mg</sup> à 4<sup>mg</sup>; dans les muscles striés, 0<sup>mg</sup>, 50 seulement.

Pour qu'un élément chimiquement aussi actif fasse partie de tous les tissus et y soit si particulièrement localisé, il faut qu'il y joue un rôle nécessaire et spécifique. Mais quel est ce rôle?

Depuis que Morichini signalait, le premier, le fluor, en 1801, dans l'émail des dents et dans l'ivoire, cette question est restée en suspens. A peine, à la fin du xixe siècle, quelques auteurs, G. Tammann, Tappeiner, Ost, A. Carnot, etc., purent-ils établir la présence et la proportion du fluor dans quelques rares organes; leurs déterminations trop peu nombreuses, incertaines pour les faibles quantités, ou ne s'appliquant qu'à des tissus spéciaux, tels que les os, ne permirent pas d'affirmer l'existence constante de ce corps dans les divers organes, a fortiori de distinguer le rôle qu'il peut y jouer.

Dès que nous fûmes maîtres d'une méthode de dosage exact du fluor dans les tissus (¹) et après que nous eûmes lentement déterminé, pour chacun d'eux, leur richesse en cet élément (²), je pensai qu'on pourrait déduire, de sa proportion plus ou moins grande dans chaque organe, le groupe des fonctions auxquelles il est particulièrement associé ou qu'il favorise et reconnaître peut-être ainsi le rôle qu'il joue dans l'organisme animal.

Si, guidé par cette idée directrice, on classe les divers tissus de l'animal d'après leur richesse en fluor, on voit qu'ils se rangent assez bien ainsi en trois groupes naturels:

Le premier groupe est formé par les organes ou tissus d'assimilation, de sécrétion, de relation, où la vie est la plus différenciée et la plus active; on y trouve seulement de 8<sup>mg</sup> de fluor (bulbe) à o<sup>mg</sup>, 50 (muscle) par 100<sup>g</sup> de tissu sec. Cette classe, la plus nombreuse et la plus importante, est aussi, pour la presque généralité des tissus qui la composent, la plus pauvre en fluor.

Dans les organes à vitalité plus élevée quoique encore assez médiocre, organes qui jouent surtout un rôle de résistance passive, de soutien, de

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 154, p. 1469, 1670 et 1753.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, t. 156, p. 1347 et 1425; t. 157, p. 94. — Bull. Soc. chim., 4° série, t. XIII, p. 909.

liaison (os, cartilages, tendons, tissu élastique, etc.), le fluor varie de 88<sup>mg</sup> (os) à 4<sup>mg</sup>, 5 (cartilages), toujours pour 100<sup>g</sup> de matière sèche.

Dans le troisième groupe viennent prendre place les tissus impropres à participer à la vie d'ensemble, organes de protection mécanique, de défense ou d'ornement, dont l'économie se débarrasse sans les utiliser autrement : poils, cheveux, plumes, épiderme, ongles, etc. Ce sont les produits les plus riches en fluor; il y peut atteindre jusqu'à 180mg par 100g de tissu calculé à l'état sec.

Ces constatations semblaient devoir nous amener à confirmer l'opinion généralement admise que le fluor joue dans l'économie un rôle très secondaire communiquant aux tissus qu'il imprègne la dureté, la résistance, peut-être un certain degré d'inaltérabilité chimique. Mais cette hypothèse n'explique pas sa présence dans les organes à vie intense : les glandes les plus diverses, le tissu nerveux, les muscles, etc., où on le rencontre toujours en faible quantité, il est vrai, mais en proportion assez constante, et sans qu'une différence bien formelle, au point de vue de la richesse en fluor, puisse, à ce point de vue, distinguer entre elles les diverses fonctions.

Mais, une intéressante observation faite au cours de ce long travail est heureusement venue nous éclairer à cet égard.

Puisque le fluor existe dans le poussin qui sort de l'œuf, il doit se trouver dans l'œuf lui-même, ce que nous avons établi avec soin; nous avons même pu nous assurer, grâce à l'exactitude et à la sensibilité de notre méthode, et comme on pouvait s'y attendre, que l'œuf et le poussin qui en sort possèdent bien la même quantité de fluor total (¹); c'est ce que montrent les nombres des Tableaux suivants, intéressants à divers points de vue.

A. OEur (avant l'incubation).

	Poids des matières fraiches.	Fluor en milligrammes.	Fluor pour 100.
-	g	mg	
Jaune	. 17,50	0,900	5,14
Blanc	. 31,75	0,275	0,86
Membrane coquillière.	. 0,80	0,027	3,44
Coquille	5,40	0,516	9,57
Poids total de l'œuf	$. \ \overline{55,45}$	1,718	
Poids total du fluor de	$1^{mg},718$		

<sup>(1)</sup> Œufs et poussins d'une même poule.

#### B. Poussin (à sa naissance)

	Poids des matières fratches.	Fluor en milligrammes.	Fluor pour 100.
Plumes, bec, ongles	ı, 15	o,095	-
0s	0,87	0,241	••
Chair et abdomen	33, 13	0,934	-
Coquille restante	5,28	0,411	
Poids total du poussin.	40,43	1,681	

Poids total du fluor trouvé dans le poussin....... 1<sup>mg</sup>, 681 (1)

Ainsi, dans l'œuf comme chez l'animal adulte, le fluor se divise deux parts: l'une est destinée aux organes protecteurs ou de défense (coquille et membrane coquillière), l'autre fait partie des matériaux qui serviront au développement de l'embryon (blanc et jaune). Mais l'étude de la répartition du fluor dans l'œuf nous fournit aussitôt un autre précieux renseignement: dans la partie qui va servir à former les organes du jeune animal, nous voyons que le jaune, substance éminemment phosphorée, est six fois plus riche en fluor que le blanc, matière pauvre en phosphore; comme si le fluor et le phosphore s'entraînaient ou se complémentaient l'un l'autre.

Cette première remarque fut confirmée et généralisée par nos analyses ultérieures : analyses de l'os (diaphyses et épiphyses, celles-ci toujours plus pauvres en phosphore et aussi en fluor (²); du tissu nerveux (bulbe comparé à l'encéphale plus pauvre que le bulbe à la fois en fluor et en phosphore); par l'examen des divers tissus pris aux différents âges, le phosphore y diminuant comme le fluor depuis l'âge adulte jusqu'à la vieillesse; par l'analyse du sang (comparaison du sang des herbivores plus riche en phosphore et aussi en fluor que celui des carnivores); par celle du lait

<sup>(1)</sup> Ainsi à ome, 03 près, après ces huit dosages dus à M. P Clausmann, on a trouvé, dans le poussin et le restant de sa coquille, la même quantité de fluor que dans l'œuf dont il sort. Cet exemple suffirait à montrer la grande exactitude de notre méthode.

(2)		Dans 100	grammes.
		. P.	F
	Os humain (tibia) ( Diaphyse Épiphyse	10 682nig	$56^{\mathrm{mg}}, 6$
0.	Epiphyse	5 023mg	ı5 <sup>mg</sup> , ı

des divers animaux où le fluor varie presque proportionnellement au phosphore, etc. Ainsi, nous avons:

Ainsi, partout, dans les tissus et dans les sécrétions nutritives, le fluor augmente avec le phosphore, sans lui être toutesois proportionnel.

Cette relation entre le phosphore et le fluor, exprimée par le rapport  $\frac{P}{F}$  de ces deux éléments dans les divers tissus, va nous permettre de caractériser et séparer par trois indices suffisamment constants les trois groupes que nous distinguions tout à l'heure par leur richesse relative en fluor.

Le Tableau suivant donne les quantités de fluor et de phosphore que nous avons trouvées dans le premier groupe, celui des tissus à vie intense, tissus qui sont aussi les plus pauvres en fluor. La dernière colonne indique les quantités de phosphore associées en chaque cas à 1 partic de fluor (¹).

	Dans 100s de tissu sec.		Phosphore	
Organes.	Fluor.	Phosphore.	pour 1 partie de fluor.	
Cerveau de taureau	2,80	mg 1271	454	
» de bœuf (substance grise)	3,46	1769	511	
» » (substance blanche).	3,65	1804	494	
Thymus de mouton	3,97	2282	574	
Glande thyroïde humaine	2,12	997	470	
Testicule humain	4,24	1349	. 318	
Testicule de taureau	3,30	1428	433	
Poumon de mouton	2,05	976	476	
Pancréas de mouton	$_{2}, 3_{1}$	1901	459	
Foie humain	3,13	978	311	
» de mouton	1,67	1297	776 ·	
Rein de taureau	3, 02	1350	447	
» d'homme	0,95	701	737	
Muscle cardiaque (taureau)	0,84	605	720	
» ordinaire (homme)	0,57	817	1493	
Lait de vache	ı,30	613	471	
Lait de femme	0,38	346	397	
			_	

<sup>(1)</sup> Tous les dosages de P et F cités dans ce Tableau ont été exécutés simulta-

Dans tous ces organes, comme on le voit, le fluor croît avec le phosphore, sans lui être toutesois proportionnel. Le tissu musculaire ordinaire mis à part, la quantité de phosphore qui, dans tous les tissus de ce groupe, accompagne i partie de fluor varie seulement de 321 à 776, c'est-à-dire à peu près du simple au double, mais oscille dans presque tous les cas autour de 450, et cela pour les tissus et excrétions les plus diverses.

Par conséquent, le fluor, dont on connaît du reste les affinités spéciales pour le phosphore et les phosphates dans le règne minéral, l'accompagne aussi dans les tissus les plus différenciés. Mais, dans les édifices spécifiques primitifs ou micelles dont sont construites les cellules vivantes, il semble bien que le fluor n'est lié au phosphore qu'indirectement par l'intermédiaire de la partie organique, car aucune construction directe ne saurait être chimiquement conçue entre 1 partie de fluor et 450 parties et plus de phosphore, c'est-à-dire entre 1 atome de fluor et 278 atomes de phosphore. Quelle que soit sa relation avec lui, le fluor suit donc le phosphore dans ces tissus et contribue à le fixer à la matière organique azotée du micelle, sinon sous une forme constante, au moins sous des formes assez analogues entre elles pour que les rapports de ces deux corps oscillent faiblement autour de  $\frac{1}{450}$ , tombent très rarement à  $\frac{1}{750}$  et une seule fois à  $\frac{1}{1493}$  dans le cas du muscle rouge strié (¹).

Ainsi, dans les tissus à vie intense, dans les glandes assimilisatrices, les organes de relation, les sécrétions nutritives, le fluor et le phosphore se fixent l'un et l'autre à la matière organique azotée, la seule qui soit riche en phosphore, comme on le sait, formant ainsi un complexe où la plus faible proportion de fluor suffit à la stabilité de l'édifice.

Dans le second groupe, très naturel, celui des tissus de soutien, de liaison, de résistance aux efforts mécaniques ou à l'écrasement (os, cartilages, écailles, tendons, tissu élastique, etc.), où la vitalité est plus obscure, comme l'indique le lent métabolisme de ces organes, la quantité de phosphore liée au fluor diminue aussitôt beaucoup, ainsi que le montre le Tableau suivant:

nément sur deux parties d'un même organe à l'état de santé et non point pris sur des animaux différents ou dus à divers auteurs.

<sup>(1)</sup> On pourra remarquer que ces trois rapports eux-mêmes sont entre eux presque comme  $1:\frac{1}{6}:\frac{1}{4}$ .

	Dans 100g	de tissu sec.	Quantité de phosphore	
•	Fluor.	Phosphore.	pour 1 de fluor.	
Os humains { Diaphyse	56,6	10682	189	
Épiphyse	15, r	5023	133	
Arêtes de poisson	57,9	7749	134	
Écailles de poisson		8283	140	
Émail des dents (chien)	118	1382 (1)	117	
Tissus élastiques	0,90	100	111	
Cartilages	4,73	245	$\mathbf{5_2}$ .	

Nous voyons qu'à mesure que diminue la vitalité d'un groupe de tissus, le phosphore afférent à une même quantité de fluor diminue aussi notablement. Sa proportion moyenne s'abaisse, dans ce second groupe, à 125 parties pour 1 partie de fluor.

Si maintenant on passe au groupe des tissus d'excrétion : poils, cheveux, épiderme, ongles, etc., tissus dénués ou presque dénués de vie, on trouve que le phosphore associé à 1 partie de fluor s'abaisse encore très brusquement comme le montrent les nombres suivants:

	Pour 100s	de tissu sec.	Phosphore
	Fluor.	Phosphore.	pour 1 de fluor.
Poils (chien adulte)	19,7	149	7,5
Poils grisonnants (chien âgé).	8,9	56,8	6,4
OnglesÉpiderme	9,4	52,4	5,5
	16,4	57,0	3,48

Ainsi tous ces produits ou tissus d'excrétion renferment relativement peu de phosphore. Le fluor s'y trouve vis-à-vis de cet élément dans la proportion de 1 à 5,7 en moyenne. Mais sous cette forme, l'un et l'autre élément sont devenus désormais impropres à la vie, comme le sont les produits qui les entraînent. En effet, dans le tissu de l'ongle, le fluor est au phosphore comme 1:5,5; dans l'épiderme, comme 1:3,48. Or remarquons que, dans l'apatite normale Ca<sup>5</sup>P<sup>3</sup>O<sup>12</sup>F, le fluor est au phosphore comme 1:4,89; dans les apatites chlorées comme 1:3 et au-dessous de 3. En un mot, dans les cheveux, les ongles et les autres appendices de la peau, le fluor et le phosphore sont dans les rapports des fluophosphates minéraux. Passés à l'état minéral, ils sont devenus inutilisables et prêts à être

<sup>(1)</sup>  $P^2O^5 = 31,65$  pour 100 d'émail.

rejetés avec les produits (cheveux, poils, ongles, épiderme, etc.) auxquels ils sont incorporés. Comme pour l'arsenic, le cuivre, etc., ces productions épidermiques sont la voie naturelle d'excrétion du fluor, et c'est ce qui explique l'accumulation de cet élément dans les produits de ce groupe.

Résumons les remarques précédentes :

Le fluor existe chez les animaux sous deux formes principales: dans les tissus à vie éminente (muscles, glandes, tissus nerveux, et dans les diverses sécrétions destinées au fonctionnement ou à la nutrition (sang, lait, etc.), le fluor est lié au phosphore par l'intermédiaire de la matière organique azotée. Il assure ou complète la fixation du phosphore dans la cellule. Dans tous ces tissus une partie de fluor suffit pour lier 350 à 750 parties et plus de phosphore sous la forme organique.

Dans les tissus à vie plus lente, tels que les os, les cartilages, les tendons, etc., le fluor n'est associé qu'à 130 à 180 fois son poids de phosphore. Ces deux éléments paraissent s'y trouver déjà en partie minéralisés.

Enfin, dans le groupe des produits à vie douteuse ou nulle, tissus de simple protection mécanique ou d'ornementation (poils, cheveux, plumes, ongles, épiderme, etc.), le fluor et le phosphore sont entre eux dans les rapports qui caractérisent les fluophosphates minéraux, en particulier l'apatite. La matière organique qui leur servait de lien dans les organes nobles a disparu avec la majeure partie du phosphore micellien. Sous cette forme minérale, devenue désormais impropre à la vie, le fluor est éliminé de l'organisme grâce à la chute des poils, des cheveux, à l'usure de l'épiderme et des ongles où il s'était accumulé avant d'être rejeté au dehors.

# ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Section de Médecine et Chirurgie, en remplacement de M. Lucas-Championnière, décédé.

Au premier tour de scrutin, le nombre de votants étant 56,

M. Charles Richet	obtien	t:		•		•	•	•	42	suffrages	,
M. Reclus	33			•	•				ľĨ	» ·	
M. Delorme	*								• 2	<b>»</b>	
M. Quénu	>>	.•	•	:			٠,	•	1	suffrage	

M. CHARLES RICHET, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation de M. le Président de la République.

# PRÉSENTATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la formation d'une liste de deux candidats à la Chaire de Chimie appliquée aux Industries des chaux et ciments, céramique et verrerie, vacante au Conservatoire national des Arts et Métiers par le décès de M. Verneuil.

Au premier lour de scrutin, destiné à la désignation du candidat de première ligne, le nombre de votants étant 54,

Au second tour de scrutin, destiné à la désignation du candidat de seconde ligne, le nombre de votants étant 36,

M. O. Boudouard obtient 35 suffrages.

Il y a r bulletin nul.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre du Commerce et de l'Industrie comprendra:

En première ligne . . . . . . . M. GRANGER
En seconde ligne . . . . . . . M. O. Boudouard

#### CORRESPONDANCE.

- M. G. VASSEUR, élu Correspondant pour la Section de Minéralogie, adresse des remercîments à l'Académie.
- M. GAUTHIER-VILLARS fait hommage à l'Académie d'une eau-forte de L. Ruet reproduisant un portrait de A. Cauchy en lithographie, dû à Rud. Hoffmann. Ce portrait figurera dans les OEuvres de Cauchy, actuellement en cours de publication.

Note de M. Charles Arnaco, présentée par M. Bigourdan.

Dans les *Comptes rendus* de l'Académie du 30 septembre 1912 et du 30 juin 1913, j'ai publié diverses formules approchées de la réfraction astronomique.

L'approximation donnée par ces formules peut être améliorée par les

moyens suivants:

1° l etant l'indice de réfraction, remplacer la fonction  $\lambda = l - 1$  par  $\Lambda = \frac{l^2 - 1}{2 l^2}$ .

2º Au lieu de  $\lambda = k \frac{p}{1+\alpha t}$ , poser  $l^2 - 1 = k \frac{p - \frac{3}{8}f}{1+\alpha t}$ , f étant la tension de la vapeur d'eau.

3° Au lieu de  $\alpha = \frac{1}{272}$ , prendre  $\alpha = \frac{1}{272,5} = \frac{2}{545}$ .

4º Pour la courbe représentant la limite de l'atmosphère, remplacer r par  $r+\eta$ , avec  $\eta=\frac{272,5+t}{\theta}$ .

Dans ces conditions, on pourra calculer  $\sigma$  à o", or près : 1° Dans les limites o  $\langle V \langle 27^{\circ}$  au moyen de la formule

$$\sigma = 206265'' \Lambda \tan V$$
.

 $_{2^{\rm o}}$  Dans les limites  $_{27^{\rm o}}$  <  ${\rm V}$  < 48° au moyen de la formule

$$\frac{\sigma}{206265''} = \Lambda \tan g V - \tan g^3 V (0.36 \,\mu b - 0.16 \,\Lambda^2),$$

formule dans laquelle  $\mu = \frac{1}{10^6}$  et  $b = \frac{p - \frac{3}{8}f}{750}$ .

Pour V > 48°, on emploiera la formule

$$\frac{\sigma}{^{206\,265''}} = \frac{2\,\Lambda\,{\rm tang}\,{\rm V}}{^{\rm I} + \sqrt{^{\rm I} + {\rm tang}^2\,{\rm V}\left[\,\mu\,(545\,+\,2\,t)\left(\,9.9\,-\frac{{\rm tang}\,{\rm V}}{^{\rm I}\,7}\right) - 2\,\Lambda\,\right]}};$$

mais, lorsque V atteindra 74°, il sera illusoire de calculer les centièmes de seconde, car déjà une erreur de  $0^{mm}$ , 1 sur la pression, combinée avec une erreur de  $0^{\circ}$ , 1 sur la température, donne une erreur relative de  $\frac{1}{2000}$ , soit une erreur absolue de  $0^{\circ}$ , 1.

Donc, pour 74° < V < 86°, on se contentera d'une décimale.

Pour 86° < V < 90°, il devient impossible d'avoir une approximation suffisante, à cause de l'influence du gradient thermométrique  $\theta$ , qui restera toujours très difficile à évaluer.

Pour la réfraction horizontale, c'est-à-dire pour  $V = 90^{\circ}$ , la formule à adopter serait la suivante :

$$\frac{\Sigma}{206265''} = \Lambda \, m \, F \, \sqrt{\frac{2 \left(\frac{r}{\eta} + 1\right)}{1 - \Lambda \, m \, F\left(\frac{r}{\eta} + 1\right)}}$$

dans laquelle  $m = \frac{34}{\theta} - 1$ . Quant à F, c'est une fonction qui, pour les valeurs entières de m, est donnée par

$$F = \frac{1}{1} \frac{2}{3} \frac{4}{5} \frac{6}{7} \cdots \frac{2m-2}{2m-1}$$

et, pour les valeurs entières de m, doit être calculée par interpolation logarithmique.

Enfin r est le rayon osculateur moyen de l'ellipse terrestre au lieu d'observation, augmenté de l'altitude de ce lieu.

AÉRODYNAMIQUE. — Sur les mouvements fluides à tourbillon constant. Note (¹) de M. Victor Vâlcovici, présentée par M. Appell.

On sait que l'intensité du vent dans le voisinage de la surface terrestre va généralement en croissant de bas en haut, sur la verticale. On a essayé d'expliquer certains phénomènes aérodynamiques, en invoquant cette variation de la vitesse du vent; on l'a prise, par exemple, pour cause principale du vol à la voile. C'est cette dernière question que je me propose d'élucider en supposant que l'intensité du vent croît linéairement avec la hauteur. Si l'on prend pour axe des x une droite située sur la surface terrestre et ayant la direction constante du vent, pour axe des y la verticale dirigée en haut, on a pour les trois composantes rectangulaires de la vitesse

$$u = 2\omega \gamma$$
,  $v = 0$ ,  $w = 0$ 

où ω signifie une constante positive qui donne (au signe près) l'intensité

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 5 janvier 1914.

du tourbillon dirigé tout entier suivant l'axe Oz, parce qu'on a

$$\frac{1}{2} \left( \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y} \right) = -\omega.$$

Je suppose en outre qu'un obstacle de forme cylindrique ayant les génératrices parallèles à l'axe Oz, se trouve dans un tel courant d'air, et je me propose de trouver l'action du fluide exercée sur la portion comprise entre les plans z = 0 et z = 1 du cylindre considéré, en supposant que le mouvement est permanent.

En entreprenant de calculer la résistance (ou la propulsión) dans le cas des surfaces de M. Joukowski, je suis parvenu au résultat qu'elle est égale à zéro. En voilà une démonstration générale concernant toute surface cylindrique qui ait un contour fini L dans le plan xOy.

Je suppose que le fluide soit limité par les deux plans y = -a et y = +a. Si  $\psi$  est la fonction de courant, on aura en vertu de (1)

 $\psi$  doit en outre prendre la valeur  $\omega a^2$  sur les deux parois solides  $y=\pm a$  et une valeur constante b sur le contour de l'obstacle; la différence  $\psi-\omega y^2$  doit être régulière à l'infini, même si a devient infiniment grand.

Si l'on posé

$$\psi = \psi_0 + \omega \gamma^2,$$

alors  $\psi_0$  devra être une fonction harmonique holomorphe dans tout le domaine délimité par les deux parois  $y=\pm a$  et par le contour L, ainsi qu'aux points situés à l'infini; elle devra en outre s'annuler sur les lignes droites  $y=\pm a$  et prendre les mêmes valeurs que  $b-\omega y^2$  sur la courbé L. La constante b; qui semble être restée arbitraire, est assujettie à satisfaire une équation numérique; c'est la condition qui exprime que la circulation autour du cylindre ait une valeur donnée à l'avance.

Or la circulation I autour du cylindre est donnée par l'expression

$$\mathbf{I} = \int u \, dx + \sigma \, dy,$$

l'intégrale étant prise le long du contour  $\Gamma$  du cylindre, dans le sens négatif par rapport aux points intérieurs à ce contour.

On peut s'assurer facilement que la relation (3) constitue une équation linéaire pour b, c'est-à-dire qu'elle nous fournit toujours une valeur unique pour b. Conclusion: la fonction cherchée  $\psi$  existe et il n'y a qu'une seule fonction  $\psi$  qui réponde à toutes les conditions du problème hydrodynamique posé.

Je considère maintenant la masse fluide délimitée par les parois solides  $y = \pm a$ , par les sections droites  $x = \pm c$  du canal, dont les distances de l'obstacle cylindrique soient très grandes, par les plans z = 0 et z = 1, et enfin par la surface cylindrique de l'obstacle. La dérivée par rapport au temps, de la somme des quantités de mouvement projetées sur Ox de la masse fluide ainsi délimitée, tend vers zéro lorsque c tend vers l'infini; on le voit facilement en tenant compte de l'expression de la vitesse du fluide à l'infini.

Pour pouvoir évaluer les forces extérieures qui s'exercent sur la masse fluide considérée, on a besoin de l'expression de la pression en fonction des coordonnées x, y, z; l'équation de Bernoulli (où la constante d'énergie varie d'une ligne de courant à l'autre) ne saurait nous satisfaire. J'ai trouvé que la pression p est déterminée dans ce cas, en chaque point, par la relation suivante :

$$\frac{p}{\rho} + \frac{u^2 + \omega^2}{2} - 2\omega\psi = C,$$

qui est une généralisation de l'équation de Bernoulli pour les mouvements fourbillonnaires constants ('); ici  $\rho$  signifie la densité du fluide et C une constante absolue dans toute la masse du fluide. En employant cette formule et en effectuant seulement de simples quadratures le long des sections droites  $x=\pm c$ , on trouve que les forces dont il s'agit tendent vers zéro lorsque c'tend vers l'infini; par conséquent le seul terme fini dans l'équation des quantités de mouvement projetées sur Ox, c'est-à-dire la résistance que l'obstacle cylindrique oppose au mouvement fluide considéré, doit être égal à zéro.

Ce résultat peut être regardé comme une généralisation du paradoxe de d'Alembert.

On trouvera ailleurs le développement détaille des calculs, ainsi que d'autres applications du théorème des quantités de mouvement.

<sup>(1)</sup> Ueber die Bewegung inkompressibler, reibungsloser Flüssigkeiten (Bulletin de l'Académie roumaine, novembre 1913).

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — Sur l'essai des huiles de graissage pour moteurs à explosions. Note (1) de M. G. Lumer, transmise par M. J. Carpentier.

Il est d'un grand intérêt pratique de connaître les coefficients de frottement médiat des huiles, employées pour le graissage des moteurs utilisés dans l'automobilisme et l'aviation, dans les conditions physiques de leur emploi. Pour déterminer ces coefficients, l'auteur de cette Note a dû combiner une machine toute spéciale. Il convient de la décrire, au moins sommairement, avant d'exposer les résultats obtenus.

Cette machine, établie pour le compte du Laboratoire d'essais de la Commission technique de l'Automobile-Club de France, a été réalisée dans les ateliers J. Carpentier; son étude y a reçu d'importantes retouches et additions, et sa construction y a été l'objet des soins coutumiers.

La machine se compose essentiellement d'un cylindre horizontal à l'intérieur duquel quatre frottoirs rectilignes, parallèles aux génératrices et portés par un croisillon axial, sont appuyés contre la paroi. Le cylindre est monté de manière à pouvoir tourner autour de son axe. L'arbre du croisillon, support des frottoirs, sort par les fonds du cylindre et se trouve, à l'extérieur, soutenu par des supports qui lui laissent une grande mobilité angulaire.

Chaque frottoir est appuyé contre la paroi par l'intermédiaire d'un petit piston sur lequel agit de l'huile sous pression amenée de l'extérieur par une canalisation. L'huile est comprimée à l'aide d'une pompe à main dans un réservoir contenant un matelas d'air. Un régulateur placé sur la canalisation maintient sa pression à la valeur exacte exigée par l'expérience.

Le cylindre reçoit son mouvement de rotation d'un moteur électrique dont on peut régler la vitesse.

Sous l'influence du frottement que la paroi du cylindre exerce sur les frottoirs, le croisillon tend à être entraîné; un fléau portant un curseur mobile pesant permet d'équilibrer le couple d'entraînement.

L'huile employée à transmettre la pression derrière les frottoirs est précisément celle dont on veut faire l'essai, et c'est en utilisant le défaut inévitable d'étanchéité des pistons presseurs qu'on l'amène aux points à

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 12 janvier 1914.

lubrifier. Cette huile tombe en effet goutte à goutte devant les frottoirs sur la paroi interne du cylindre rotatif.

Des becs Bunsen sont placés à l'extérieur tout contre le cylindre et un pyromètre permet, par un artifice expérimental, de connaître la température de la couche d'huile interposée.

La machine est prévue pour des vitesses linéaires de o à 20 m: s, des pressions unitaires de o à 5 kg: cm<sup>2</sup> et des températures de o<sup>o</sup> à 300°C.

Le cylindre et les frottoirs étant amovibles, on a la possibilité d'utiliser, dans leur construction, des métaux de nature différente.

Dans le cas de frottement médiat, on peut faire l'hypothèse que les couches d'huile sont rigoureusement adhérentes aux surfaces frottantes, de telle sorte que le mouvement relatif résulte exclusivement du glissement des molécules de fluide les unes sur les autres.

La loi de variation du coefficient de frottement médiat, dans les conditions de l'hypothèse, est alors  $\varphi = K \frac{V}{p}$ , expression dans laquelle  $\varphi$  est le coefficient de frottement, K une constante de viscosité, p la pression unitaire exercée entre les parois frottantes, V la vitesse linéaire.

Mais il y a lieu de considérer que l'épaisseur de la couche de fluide est de l'ordre de grandeur des irrégularités des surfaces, de telle sorte qu'il y a des contacts accidentels directs entre les métaux. Pour les efforts partiels, tangentiels ou normaux correspondant à ces contacts, ce sont les lois du frottement direct qui s'appliquent de telle sorte que le phénomène est traduit partiellement par la formule  $\varphi = \text{constante}$ . Pour traduire le coefficient de frottement médiat réel de l'expérience, nous avons été ainsi conduit à imaginer une loi intermédiaire entre la loi de frottement médiat de l'hypothèse et celle du frottement direct  $\varphi = K \frac{V^{\beta}}{\rho^{\alpha}}$  avec  $\alpha$  et  $\beta \le \tau$  et positifs d'ailleurs.

Les résultats obtenus, dans mille déterminations environ, nous démontrent, qu'avec une approximation suffisante, la valeur  $\alpha=0,75$  représente l'ensemble des phénomènes.

Étudiant l'influence de la température, nous avons trouvé que le coefficient de frottement, étudié comme fonction de la température, décroît suivant une loi hyperbolique complexe lorsque la température croît:

$$\varphi = \frac{a}{t^2} + \frac{b}{t} + c.$$

Les coefficients a, b, c sont caractéristiques du lubrifiant et des surfaces frottantes et dépendent de la pression et de la vitesse.

En ce qui concerne leur dépendance de la pression, nous savons qu'elle peut être traduite par la loi  $\varphi = \frac{K}{p^{0.75}}$ .

En ce qui concerne leur dépendance de la vitesse, nous serions conduits à la traduire par une loi où  $\beta$  dépendant de la viscosité dépendrait lui-même de t. Nous nous réservons d'étudier ultérieurement ce point. Nous pouvons cependant dire que lorsque la température s'élève entraînant une diminution de la viscosité, si le fluide lubrifiant est maintenu entre les surfaces seulement par des actions de viscosité, il est chassé et, par suite, les choses tendent à se passer comme s'il s'agissait de frottement direct et  $\beta$  tend vers zéro. C'est ce que nous constatons dans nos essais.

Le Tableau suivant donne un exemple des variations de  $\varphi$  avec la pression  $p: \operatorname{cm}^2$ .

Conditions des essais. — Fonte sur fonte, huile pour moteurs Leprêtre, température de la couche d'huile 75°C., vitesse linéaire 5 m: s.

p en kg: cm <sup>2</sup>	5,275	3,275	1,775	1,275	0,275
φ (	0,023	0,031	0,048	0,058	0,213
$K_1$ pour $\alpha = 0, 8, \ldots$	0,080	0,080	0,076	0,070	0,074
$K_1$ pour $\alpha = 0, 7 \dots$	0,074	0,071	0,072	0,069	0,084

On a donc pour cet exemple une représentation satisfaisante avec  $\alpha = 0.75$  dans la formule  $p^{\alpha} \varphi = K_1$ .

Nous avons adopté une formule à trois termes qui nous paraît représenter convenablement la loi de variation des coefficients de frottement avec la température. Voici, dans un cas particulier (fonte sur fonte, huile pour moteurs Leprêtre), les résultats de la formule et, en regard, ceux de l'expérience:

	remperature						
				^			
	<b>75°.</b>			150.		200°.	
φ calculé							
φ mesuré	0,023	0,019	0,010	0,007	0,007	0,006	

Dans ce cas, la formule est  $\varphi = \frac{16,41}{t^2} + \frac{2,086}{t} - 0,0076$ .

Examinons maintenant l'influence de la vitesse dans les variations des coefficients \( \varphi \).

Les exemples donnés (fonte sur fonte, huile pour moteurs Leprêtre) montrent que dans l'expression  $\varphi=K_2V^\beta$ ,  $\beta$  tend vers zéro quand la température augmente.

On peut, en effet, admettre pour ces exemples les formules  $\beta=1$ , d'où  $\phi=K_2$  V correspondant à la température de 75°C. et  $\beta=0.65$ , d'où  $\phi=K_2$  V<sup>0,65</sup> correspondant à la température de 200°C.

v.	5 m : s.	9 m : s.	15 m : s.
$\varphi$ pour $t=75$ C	0,058	0,105	0,175
$\phi$ pour $t=200^{\circ}$ C	0,010	0,016	0,020

PHYSIQUE. — Agrandissement ou reduction des phonogrammes. Note (') de M. Georges A. Le Roy, présentée par M. d'Arsonval.

Les phonogrammes, c'est-à-dire les sillons ou tracés, produits sur la cire (disque ou cylindre) par l'action des ondes sonores (voix, musique, etc.) dans un appareil phonographique disposé pour l'enregistrement, peuvent être agrandis ou réduits par le procédé suivant, qui est purement physico-chimique, et exclut les moyens uniquement mécaniques du genre pantographique, jusqu'à présent seuls connus pour réaliser les agrandissements ou réduction des phonogrammes.

Il faut tout d'abord observer que, selon nous, ce dit procédé physicochimique est par ses résultats supérieur aux procédés pantographiques, parce qu'il exclut l'emploi d'organes mécaniques (leviers, stylets, etc.) qui, par leurs réactions et vibrations proprés, altèrent toujours les vibrations phonographiques qu'ils ont à amplifier ou à réduire pantographiquement.

D'autre part, ce procédé physicochimique améliore les sonorités phonographiques. En effet, il permet de pratiquer l'enregistrement initial sur cire dans des conditions de sonorités convenablement modérées et graduées, qui, par la même, évitent les vibrations parasitaires nuisibles, engendrées dans les enregistrements phonographiques classiques, pratiqués avec des intensités sonores volontairement exagérées, dans le but d'obtenir, ipso facto, un tracé phonographique initial très accentué.

Par l'emploi de ce procéde physico-chimique, il est donc possible d'enregistrer à basses sonorités, puis de rétablir sur la ou les épreuves amplifiées, les hautes sonorités voulues, non altérées par les sonorités parasitaires pantographiques.

Inversement, la réduction physico-chimique du tracé phonographique

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 5 janvier 1914.

initial permet de ramener, soit celui-ci, soit un tracé amplifié (et amélioré comme il vient d'être dit) à la « basse sonorité », tout en réalisant, d'autre part, le tassement du tracé initial sur une surface très restreinte.

Le procédé d'amplification ou d'agrandissement est basé sur les propriétés de dilatation et de gonflement de moulage du phonogramme initial, avec des substances éminemment dilatables par immersion prolongée dans des réactifs appropriés. Telles : les matières gélatineuses immergées dans des solutions aqueuses, ou encore le caoutchouc vulcanisé, immergé dans le sulfure de carbone ou le chloroforme, etc. L'inverse du procédé, la réduction est basée, au contraire, sur le moulage du phonogramme initial avec des substances susceptibles de retraits par des hydratations appropriées : Exemple, le moulage en gélatine très hydratée, est convenablement déshydraté.

La technique des opérations est la suivante :

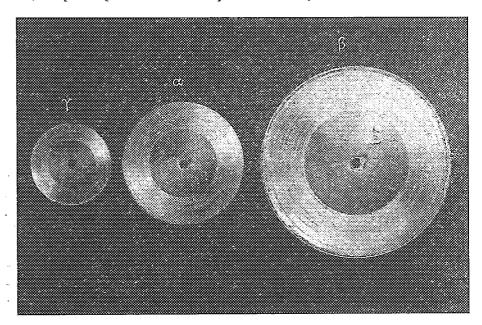
Soit un phonogramme enregistré sur un disque en cire dont on a pris un moulage (matrice) résistant, en cuivre par galvanoplastie ( $\alpha$ ): 1° Pour amplifier ce phonogramme ( $\alpha$ ) on en prend un moulage avec une dissolution aqueuse de gélatine, aussi concentrée que possible (30 à 50 pour 100 environ de gélatine sèche). Le moulage ( $\beta$ ) gélatineux est mis en immersion dans l'eau froide ou très légèrement tiède, pure ou additionnée de 2 à 5 pour 100 environ de matières salines, telles les aluns, au besoin acidifiées par l'acide acétique. Une fois le gonflement réalisé, le moule ( $\beta$ ) est insolubilisé par immersion dans l'eau formolée; puis égoutté, puis moulé avec une des matières plastiques classiques (plâtres, cires, etc.).

Ledit moulage intermédiaire est définitivement moulé par galvanoplastie, de façon à obtenir une épreuve stable définitive en cuivre, pouvant servir de matrice définitive. En réitérant à plusieurs reprises successives cette opération amplificatrice, on peut réaliser des phases successives d'amplifications de plus en plus considérables  $(\beta^1, \beta^2, \beta^3,$  etc.). Mais on peut obtenir en une seule phase  $(\beta)$  des amplifications allant de 1 à 3 diamètres;

2º Pour réduire le phonogramme initial ( $\alpha$ ) on en prend le moulage avec une solution aqueuse de gélatine aussi peu concentrée que possible (10 à 25 pour 100). Le moule gélatineux est ensuite déshydraté, soit par immersion dans des dissolutions alcooliques ou des dissolutions salines concentrées de sels susceptibles de précipiter la gélatine (sulfate de soude, sel de seignette, citrates, alcalins, etc.), soit par déshydratations ménagées dans l'air sec ou dans un vide plus ou moins atténué. Le moulage gélatineux déshydraté ( $\gamma$ ) est alors contremoulé au moyen de matières plastiques; d'après ce contremoulage, on établit galvanoplastiquement une matrice définitive en cuivre. On peut procéder également par phases successives de réductions ( $\gamma^1$ ,  $\gamma^2$ ,  $\gamma^3$ , etc.). On peut cependant, en une seule phase ( $\gamma$ ), obtenir les dimensions de réductions allant de 1 de diamètre initial à 0,6 de diamètre réduit.

La photographie documentaire, annexée à la présente Note, montre :

en  $\alpha$ , le phonogramme sur disque initial, ayant 120 $^{mm}$  de diamètre;



en  $\beta$ , un agrandissement pour 190<sup>mm</sup> de diamètre; en  $\gamma$ , une réduction pour  $80^{mm}$  de diamètre.

PHYSIQUE. — Sur la spectroscopie des rayons de Röntgen. Note de M. M. de Broglie, présentée par M. E. Bouty.

La planche jointe à cette Note donne une idée des résultats que peut fournir la méthode d'enregistrement photographique des spectres des rayons de Röntgen que j'ai indiquée il y a deux mois (¹). Ces spectres sont obtenus en faisant tourner lentement un cristal de façon que l'axe de rotation passe par la face qui servira de plan de réflexion (²); un faisceau fixe de rayons X, limité par une fente étroite, rencontre cette face réfléchissante au même point que l'axe de rotation et subit la réflexion régulière sous une incidence qui varie d'une façon continue quand le cristal tourne.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 17 novembre 1913, p. 924, et Comptes rendus, 22 déc. 1913, p. 1413.

<sup>(2)</sup> Cet axe est, d'ailleurs, parallèle à une arête du cube.

Pour un angle d'incidence 90° — α, le réseau cristallin a la propriété de réfléchir régulièrement une radiation de longueur d'onde λ pourvu que

 $n\lambda = 2 d \sin \alpha$ ,

relation due à M. Bragg (1).

A. Les spectres obtenus par cette méthode (platine, tungstène, cuivre, etc.) présentent tous ce même caractère : ils débutent, du côté des petites longueurs d'onde, par deux bandes d'apparence continue; ces bandes sont légèrement variables avec l'anticathode, mais très peu. Elles sont très pénétrantes et représentent la partie continue et pénétrante du rayonnement, qui correspond à ce qu'on entend généralement par le nom vague de rayons de Röntgen.

Les positions relatives de ces bandes pourraient faire penser que l'une est le spectre du second ordre de l'autre; cela peut paraître douteux; les détails de structure des têtes de bandes étant assez notablement différents. L'interprétation la plus naturelle consiste à considérer ces bandes comme représentant l'émission électromagnétique liée à l'arrêt de l'électron cathodique; cet arrêt est bien caractéristique du métal de l'anticathode et, en ce sens, les bandes le seraient aussi; mais il n'y a pas à faire intervenir là les périodes propres des électrons du métal, comme pour les raies. Dans les diagrammes cristallins obtenus avec le dispositif ordinaire (cristal immobile), ces bandes jouent le rôle principal, parce que leur caractère continu leur permet de fournir une réflexion pour toutes les incidences comprises dans leur domaine.

Les résultats connus jusqu'à présent, influence de la température, champ magnétique, etc., n'ont de valeur que pour ces bandes; on pourra en trouver de différents là où les raies entreront en jeu.

B. Le spectre comprend aussi des raies nombreuses caractéristiques de l'anticathode et très variables avec celle-ci, tout en offrant, comme on peut s'en rendre compte, une grande analogie générale pour des corps aussi différents que le platine, le tungstène et le cuivre.

Le Tableau suivant, relatif au platine analysé par le sel gemme (voir fig. 1 et 2 de la planche), résume les mesures des incidences correspondant aux diverses lignes du spectre.

 $<sup>(^1)</sup>$  n est un nombre entier et d l'équidistance des plans réticulaires parallèles au plan réflecteur.

#### Platine (description provisoire du spectre) (1).

	α.	$\frac{\lambda}{2d}$ .	$2\frac{\lambda}{2d}$ .	$3\frac{\lambda}{3d}$ .
Tête de bande foncée, bord extérieur	4.44	0,0825		
» claire, bord diffus	9.25	о, 1636		
Raie forte	10.03	0,1746	0,36	0,522
» faible	11.29	0,199	0,396	
» moyenne	11.44	0,203	0,403	
» »	12.01	0,208	0,410	
» » ,	13.00	0,225		
» très forte	13.46	0,238	0,475	
» faible	13.57	0,241	0,482	
» moyenne	15.44	0,272		
» faible	16.11	0,279		
» moyenne	22.11	0,378		
» » (peut-être deuxième ordre)	28.03	0,471		
» » »	29.13	0,488		
»• »	30.46	0,511		

Une légère erreur sur la distance a conduit, dans une Note précédente (2), à donner pour le tungstène des angles qui doivent être ainsi rectifiés :

#### Tungstène à travers un tube en verre ordinaire.

		<b>v.</b> .
Première bande in	4.55	
Deuxième bande fa	9.24 — diffus.	
	Première raie	12.44
Doublet intense.	Raie intermédiaire pâle	12.55
_	Deuxième raie	13.08
Raie forte	15.09	

C. La figure 1 de la planche représente le spectre d'une anticathode de platine, analysée par une face cubique de sel gemme. Le spectre horizontal relatif à la réflexion sur cette face est double, grâce à une méthode de répétition précédemment décrite pour repérer les raies indépendamment du centre du phénomène. On remarque également les spectres inclinés dus à d'autres plans réticulaires importants (nous reviendrons sur ces spectres); l'analogie d'aspect avec les spectres lumineux est complète:

<sup>(1)</sup> On voit sur les photographies que la netteté des raies permet des pointés très exacts; la distance de la plaque à l'axe de rotation est quelquesois un peu plus difficile à mesurer quand le réglage n'est pas parsait. Dans ces mesures provisoires, je ne mé suis pas attaché à garantir le chissre des unités pour les minutes.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 22 décembre 1913.

l'écartement des raies est proportionnel à tang  $2\alpha$ , leur longueur d'onde à  $\sin\alpha$ ; le spectre est donc comparable à ce qu'on appelle en Optique un spectre normal. Certaines raies sont très intenses et même surexposées; on trouvera là des sources monochromatiques précieuses.

La figure a été enregistrée, le cristal tournant de 13° par heure (distance cristalplaque 55<sup>mm</sup>, 4), et réduite à la dimension de la planche (½ linéairement environ).

La figure 2 se rapporte également au platine; on y voit nettement les bandes dont il est question plus haut (vraie grandeur; distance  $60^{mm}$ , 8).

La figure 4 est un spectre du platine, mais avec une ampoule en verre ordinaire. tandis que 1 et 2 ont été obtenues avec un tube muni d'une fenêtre en verre Lindemann au lithium. Pratiquement, aucune raie ne passe au delà de la raie la plus intense de la figure 2, l'absorption croissant rapidement avec la longueur d'onde. La distance cristal-plaque de la figure 4 étant plus grande que celle de la figure 2, le spectre est plus étalé, mais les angles sont les mêmes.

La figure 5 est un spectre de tungstène, sensiblement à la même échelle que la figure 4. On voit l'analogie générale des deux spectres.

La figure 3 est également un spectre du tungstène, avec une distance cristal-plaque plus faible et des lignes remarquablement fines.

PHYSIQUE. — Observation fluoroscopique par vision directe des spectres des rayons de Röntgen. Note de MM. M. DE BROGLIE et F.-A. LINDEMANN, présentée par M. E. Bouty.

L'énergie contenue dans certaines images de diffraction des rayons de Röntgen par les cristaux est assez considérable pour former une tache lumineuse sur un écran fluorescent. M. Terada (¹) a montré que, dans le cas du dispositif de Laue, on pouvait observer la déformation continue des diagrammes quand on déplace le cristal.

Nous avons pu observer à l'écran fluorescent les images de réflexion correspondant aux raies spectrales de l'anticathode; mais ici, au lieu d'obtenir un déplacement continu de la tache lumineuse quand le cristal tourne, on ne peut l'apercevoir que pour une position très exactement déterminée du cristal; la déformation continue n'apparaît qu'à l'intérieur des bandes spectrales dont il a été question dans la Note précédente.

Nous avons réalisé un spectroscope à fluorescence, simplement en plaçant l'écran sur un bras qui possède un mouvement angulaire double d'une plate-forme de même axe et qui supporte le cristal; on reste ainsi toujours sur le rayon réfléchi, quel que soit l'angle d'incidence, et les principales

<sup>(1)</sup> T. Terada, Tokyo Sugaku Buturigakkwai Kizi, 1913.

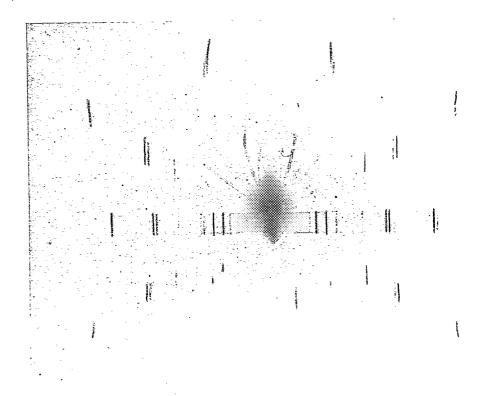


Fig.1.



Fig. 2.



Fig. 3.

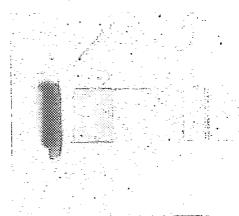


Fig. 4.

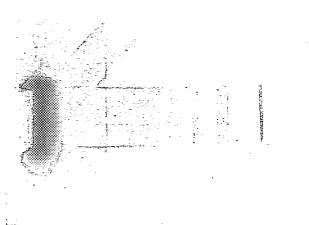


Fig. 5.

raies peuvent être reconnues par vision directe; ce procédé est naturellement beaucoup moins sensible que le spectographe photographique et nous n'avons obtenu d'effets suffisamment intenses qu'en employant des ampoules très peu absorbantes, munies par exemple de fenêtres en verre au lithium.

Il n'est pas douteux du reste, qu'il ne soit possible, en montant le cristal sur un support faisant une dizaine de tours par seconde, de voir simultanément tout le spectre, et même les deux spectres symétriques par rapport à l'axe de rotation, en profitant de la persistance des impressions lumineuses sur la rétine; ce résultat pourra être obtenu plus facilement en associant en étoile plusieurs lames du même cristal taillées suivant la même face.

On sait que, pour des électrons lents, le diamètre de l'atome paraît ètre celui qui intervient dans la théorie cinétique des gaz; pour les électrons à mouvement rapide (Lenard, Rutherford) ce n'est plus le cas. Si les bandes du début des spectres sont dues à l'arrêt de l'électron, leur longueur d'onde permet de calculer le diamètre de la partie centrale de l'atome; la présence de deux bandes (si réellement elles sont distinctes) correspondrait à des couches concentriques, produisant l'arrêt de la particule cathodique. En supposant l'accélération constante et la chute de potentiel égale à 30000 volts, les nombres  $\lambda = 4,85.10^{-9}$  et  $9,24.10^{-9}$  (cuivre) correspondraient à un arrêt sur une longueur de  $8.10^{-10}$  cm et  $4.10^{-10}$  cm, c'est-à-dire 4,5 pour 100 et 2,5 pour 100 du diamètre atomique. Cet ordre de grandeur est bien celui des anneaux d'électrons correspondant aux lignes qu'on a observées.

PHOTOCHIMIE. — Sur l'application de la spectroscopie à l'étude des équilibres chimiques. Les systèmes formés par l'acide oxalique et les sels d'uranyle. Note de MM. Victor Henri et Marc Landau, présentée par M. Dastre.

La mesure quantitative des spectres d'absorption dans l'ultraviolet peut être utilisée pour l'étude des équilibres chimiques et des vitesses de réaction dans les cas où les corps qui se forment possèdent des spectres d'absorption différents de ceux des corps initiaux. Nous présentons quelques-uns des résultats obtenus en étudiant par cette méthode les mélanges d'acide oxalique et de différents sels d'uranyle en solution aqueuse.

L'un de nous avait montre (1) que le pouvoir photocatalytique des sels

<sup>(1)</sup> MARC LANDAU, Comptes rendus, t. 156, 1913, p. 1894.

d'uranium ne se trouve pas en rapport avec leur radioactivité; il est important d'étudier les relations de la photocatalyse avec l'absorption des rayons ultraviolets ainsi qu'avec la fluorescence et la photoélectricité.

Le Tableau suivant contient les valeurs des constantes d'absorption moléculaires  $\varepsilon$ , calculées d'après la formule  $\mathfrak{S}_0 = \mathfrak{S}.\mathfrak{10}^{\varepsilon cd}$ , ainsi que les valeurs des constantes d'absorption observées et calculées pour les différents mélanges d'acide oxalique et de sels d'uranyle. Nous désignons de plus par  $\Delta \varepsilon$  les différences entre les valeurs observées pour les mélanges et celles calculées.

Résultats. — 1º Le mélange acide oxalique + sels d'uranyle provoque une absorption des rayons ultraviolets beaucoup pius forte que la somme des constituants.

									-						
λ.	2195.	2240.	2288.	2321.	2360.	2435.	2510.	2592.	2724.	2895.	3001,	3076.	3186.	3306.	
Acide oxalique $\varepsilon(o)$	630	43o	156	112	88	64	57	49	21,2	5	2,2	39.	<b>»</b>	))	
1º Nitrate d'uranyle $\varepsilon(n, u)$	<b>»</b>	-»	»	»	2020	i350	675	54o	295	160	125	108	65	27	
Nitr. d'ur. $+$ ac. oxal. $\varepsilon(o+n, u)$	))	33	))	>>	))	))	2480	1950	1390	78o	54o	440	300	))	
$\varepsilon(o) + \varepsilon(n, u)$ calculé	»	>>	>>	3)	<b>»</b>	<b>))</b>	732	589	316	<b>165</b>	127	108	65	,	
Exaltation De	))	- ))	))	<b>))</b> ·	))	» ·	1748	1361	1074	615	413	332	235	· »	
2º Sulfate d'uranyle $\varepsilon(s, u)$	2420	2020	1750	1550	1350	1000	720	545	375	300	108	81	54	1)	
Sulf. d'ur. $+$ ac. oxal. $\varepsilon(o-s, u)$	485o	4050	365o	343o	3225	2850	2445	2030	1440	64o	410	$28\sigma$	190	))	
$\varepsilon(o) + \varepsilon(s, u) \ calc$	3o5o	2450	1906	1662	1438	1064	777	594	396	205	110	81	54	<b>)</b> )	
Exaltation Δε		1600	1744	1768	1787	1786	1668	1436	1044	435	300	199	136	n	
3º Chlorure d'uranyle $\varepsilon(cl, u)$	2020	1525	1250	1150	1050	890	54o	490	320	275	170	<b>3</b> 9.	<b>)</b> )	n	
Chl. d'ur. $+$ ac. oxal. $\varepsilon(o+cl,u)$	>>	>>	<b>)</b> )	>>	<b>»</b>	<b>»</b>	1610	1370	1010	585	370	260	180	22	
$\varepsilon(o) + \varepsilon(cl, u) \ calc$	»	»	))	<b>»</b>	<b>)</b> )	э	597	539	34 r	280	172	))	»	<b>»</b>	
Exaltation Δε,	<b>»</b>	<b>»</b>	<b>»</b>	. »	<b>»</b>	n	1013	831	669	305	198	'n	))	n	
4º Acétate d'uranyle e(ac, u)	3500	3075	2675	2420	2200	1825	1575	1300	979	810	630	5σο	320	210	
Ac. d'ur. + ac. oxal. $\varepsilon(o + ac, u)$	485o	4050	365o	3410	3160	2670	2280	1840	1230	n	<b>»</b>	))	n	<b>)</b> )	
$\varepsilon(o) + \varepsilon(ac, u) \ calc$	413o	35o5	283 լ	2532	2288	1889	1632	т349	991	n	'n	»	))	<b>»</b>	
Exaltation Δε		545	819	878	872	781	648	491	239	æ	'n	»	»	»	
5° Oxalate d'uranyle $\varepsilon(o, u)$	3760	» -	»	»	2770	2380	1990	1690	1230.	- 58o	435	290	165	τ20	

Étant donnée l'extrême instabilité photochimique de ce mélange, cette exaltation de l'absorption constitue une nouvelle preuve en faveur de la loi générale (1) d'après laquelle la labilité chimique provoque une exaltation du pouvoir d'absorption des rayons ultraviolets.

2º L'exaltation de l'absorption produite par l'acide oxalique est la plus forte pour les sulfates et nitrates d'uranyle; elle est plus faible pour le chlorure et encore plus faible pour l'acétate.

<sup>(1)</sup> VICTOR HENRI, Comptes rendus, juin 1913.

3º L'acétate et l'oxalate d'uranyle absorbent bien plus fortement les rayons ultraviolets que le chlorure, le nitrate et le sulfate. Ce résultat confirme la règle générale, énoncée par l'un de nous avec M. Bielecki, d'après laquelle la présence de deux groupes chromophores dans une molécule entraîne une exaltation de l'absorption qui est plus forte que la somme des absorptions de chaque chromophore; dans le cas présent, les groupes chromophores sont UO<sup>2</sup> et CO OH.

4º Il y a une relation directe entre le pouvoir photocatalytique des sels d'uranyle et l'exaltation de l'absorption produite par ces sels sur l'acide oxalique. Étant donné que l'absorption des rayons ultraviolets est une propriété électronique, il en résulte que la théorie de la photocatalyse devra avoir pour point de départ des actions électroniques. Ces dernières étant liées à des phénomènes de fluorescence et de photoélectricité, il est nécessaire d'examiner d'abord ces propriétés pour les différents photocatalysateurs.

CHIMIE PHYSIQUE. — Étude de l'équilibre entre le chlorure de plomb et le chlorure de potassium en solution aqueuse. Note de M<sup>me</sup> Demassieux, présentée par M. H. Le Chatelier.

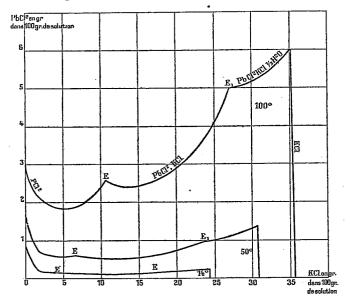
Le chlorure de plomb et le chlorure de potassium sont susceptibles de donner naissance à deux sels doubles, obtenus par voie humide par Wells (') et Brönsted (2), et correspondent aux formules 2PbCl<sup>2</sup>, KCl et PbCl<sup>2</sup>, KCl, <sup>1</sup>/<sub>3</sub>H<sup>2</sup>O. Lorenz et Rückstühl (3) ont obtenu par fusion le premier de ces sels et, en outre, les sels 2PbCl<sup>2</sup>, KCl et PbCl<sup>2</sup>, 4KCl.

Je me suis proposé d'étudier, à différentes températures, l'équilibre entre le chlorure de plomb et le chlorure de potassium en solution aqueuse. Les déterminations que j'ai faites sont relatives aux températures de 14°, 50° et 100°. L'ensemble des résultats est représenté graphiquement par les courbes suivantes, obtenues en portant en abscisses le chlorure de potassium en grammes dans 100° de solution et en ordonnées de chlorure de plomb en grammes dans 100° de solution.

<sup>(1)</sup> American Journal of Sciences, 3e série, t. XLIV. 1892, p. 155, ou Zeit-schrift für anorganische Chemie, 3e série, 1893, p. 195-210.

<sup>(2)</sup> Zeitschrift für physikalische Chemie, t. LXXX, 1912, p. 207.
(3) Zeitschrift für anorganische Chemie, t. LI, p. 71.

L'examen de ces courbes montre qu'aux températures de 14°, 50° et 100°, l'allure générale du phénomène est la même. La première branche de ces



courbes correspond au dépôt du chlorure de plomb pur, jusqu'au premier point de transition E, chlorure de plomb-sel double 2PbCl², KCl. La deuxième branche de courbe correspond au dépôt du sel double

2 Pb Cl2, KCl

jusqu'au deuxième point de transition E,,

La troisième branche correspond au dépôt du deuxième sel double  ${\rm Pb\,Cl^2,\,K\,Cl,\,} {\textstyle \frac{4}{3}}{\rm H^2\,O}$ 

et la quatrième au dépôt de chlorure de potassium pur.

CHIMIE PHYSIQUE. — Au sujet de la Note de M. R. Goubau sur le point de fusion de l'arsenic. Note de M. Pierre Jolibois, présentée par M. H. Le Chatelier.

Dans une Note publiée le 12 janvier 1914, M. Goubau annonce être le premier à avoir déterminé le point de fusion de l'arsenic. Il n'a sans doute

pas eu connaissance du travail que j'ai publié dans les Comptes rendus (t. 152, 1911, p. 1767) sur le point de fusion de l'arsenic et les variétés allotropiques de l'arsenic.

J'ai, comme cet auteur le décrit, fondu l'arsenic dans des récipients de quartz; j'ai enregistré le point de fusion photographiquement; j'ai observé directement l'affaissement des cristaux au moment de la fusion. Les points de fusion que j'ai obtenus ainsi sont 852° et 849°.

Comme M. Goubau, j'ai constaté la surfusion de l'arsenic et, en outre, j'ai signalé la coloration jaune de la vapeur.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur la constitution de l'homonataloïne et de la nataloine. Note (1) de M. E. Leger, transmise par M. Jungsleisch.

Dans des recherches antérieures (²), j'ai montré que la molécule de l'homonataloïne, comme celle de la nataloïne, renferme, au lieu de l'aloémodine que l'on rencontre dans la barbaloïne, l'éther-oxyde méthylique d'une autre émodine à laquelle j'ai donné le nom de nataloémodine. La méthylnataloémodine se trouverait associée à une molécule d'arabinose-d pour constituer l'homonataloïne et probablement aussi la nataloïne.

Dans ces conditions, la formule de l'homonataloïne serait C<sup>21</sup> H<sup>20</sup> O<sup>9</sup>, et renfermerait quatre OH. Cependant, cette formule ne s'accordant pas avec les analyses, j'arrivai à la conclusion présentée dans une de mes Notes que « d'autres groupements qui restent à déterminer, doivent participer à l'édification de la molécule des aloïnes de l'aloès du Natal ».

Constitution de l'homonataloine. — Une première question se pose. La nataloémodine, qui provient de la déméthylation, par HCl, de la méthylnataloémodine, possède-t-elle la formule C<sup>14</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup>(OH)<sup>3</sup>(CH<sup>3</sup>) attribuée par O. Fischer et H. Gross (³) à l'émodine de la rhubarbe et de la bour-

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 12 janvier 1912.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, t. 155, p. 172.

<sup>(3)</sup> Journ. für prakt. Chem., 1911, p. 369.

daine, ou doit-elle être représentée par l'expression

C14 H5 O2 (OH)2 (CH2 OH)

que Robinson et Simonsen (†) ont proposée pour l'aloémodine ?

La première de ces deux formules renferme, dans les noyaux benzéniques, quatre atomes d'hydrogène remplaçables par des halogènes, tandis que nous en trouvons cinq dans la seconde. Or, l'éther-oxyde méthylique de cette natalo-émodine m'a fourni un dérivé pentabromé cristallisé (²); c'est donc la deuxième formule qu'il y a lieu d'adopter pour la nataloémodine qui devient, comme l'aloémodine, un dioxyanthraquinonylcarbinol.

Divers auteurs: Tilden (3), Grænwold (4), Tschirch et Klaveness (5) ont obtenu avec la nataloïne deux dérivés acétylés distincts: l'un cristallisé, l'autre amorphe.

Les recherches de ces auteurs ne permettent pas d'arriver à connaître le nombre de groupes acétyle fixés sur la nataloïne, car l'analyse élémentaire, seul moyen d'investigation qu'ils aient employé, ne pouvait fournir aucun renseignement à cet égard.

J'ai traité l'homonataloïne par l'anhydride acétique et l'acétate de sodium et j'ai obtenu, non pas deux, mais trois dérivés acétylés: deux cristallisés, le troisième amorphe. Afin d'en établir la composition, j'y ai dosé l'acétyle.

Ce ne sont pas des dérivés de l'homonataloïne primitive, mais ils se rapportent à trois homonataloïnes isomères entre elles et avec l'homonataloïne naturelle. L'action de l'anhydride acétique sur l'homonataloïne n'est donc pas limitée à une éthérification; il y a encore isomérisation. J'ai l'intention de revenir sur cette question ainsi que sur l'étude des trois dérivés que je viens de signaler.

Ces dérivés renferment tous cinq groupes acétyle, ce qui établit l'existence de cinq OH dans l'homonataloïne au lieu de 4OH que renfermerait la formule C<sup>21</sup>H<sup>20</sup>O<sup>9</sup>.

Je rappellerai ici que j'ai obtenu la méthylnataloémodine par l'action

<sup>(1)</sup> Chem. Society, t. XXV, p. 76.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, t. 140, p. 1464.

<sup>(3)</sup> Chem. News, 1872, p. 229.

<sup>(4)</sup> Archiv der Pharm., 1890, p. 115.

<sup>(5)</sup> Archiv der Pharm., t. CCXXXIX, p. 231.

de Na<sup>2</sup>O<sup>2</sup> sur l'homonataloïne (¹); il y a donc lieu d'admettre que, dans l'action oxydante de Na<sup>2</sup>O<sup>2</sup>, il se détache de l'homonataloïne, un groupement qui renferme son cinquième OH. Ces conclusions conduisent à admettre, pour l'homonataloïne, la formule suivante:

$$\begin{array}{c} \text{CH CO CH} \\ \text{OH - C} \\ \text{CH}^2\text{OH - C} \\ \text{CH}^2\text{COCCH} \\ \end{array} \\ \text{CH}^2\text{OCH} \\ \text{CH}^2\text{OCH}^3 \\ \text{CH}^3\text{COCCH} \\ \text{CH}^3\text{COC$$

correspondant à  $C^{22}H^{22}O^{10}$  (2).

La fixation de la molécule d'arabinose-d se ferait par l'intermédiaire de la fonction alcool primaire de ce dernier corps, laissant subsister la fonction aldéhyde, ce qui explique le difficile dédoublement de l'homonataloïne et son pouvoir réducteur; quant à l'instabilité du groupe CH<sup>2</sup>OH, en présence de Na<sup>2</sup>O<sup>2</sup>, elle peut s'expliquer par le voisinage d'un groupe OH.

La position des groupes substituants, dans la formule ci-dessus, n'est pas établie avec certitude; cependant, cette position n'est pas tout à fait arbitraire. Nous venons de voir que le voisinage immédiat des groupes CH<sup>2</sup>OH et OH se justifie. La formule ci-dessus explique, en outre, la formation d'acide α-oxymétaphtalique dans la fusion potassique de la méthylnataloémodine, le groupe CH<sup>2</sup>OCH<sup>3</sup> étant changé en CO<sup>2</sup>H.

Constitution de la nataloïne. — La nataloïne, que je représenterai désormais par C<sup>23</sup>H<sup>24</sup>O<sup>10</sup>, traitée par Na<sup>2</sup>O<sup>2</sup>, donne aussi de la méthylnataloémodine. Elle m'a fourni trois dérivés acétylés renfermant chacun cinq acétyles et ressemblant aux dérivés correspondants de l'homonataloïne. La nataloïne, comme son homologue, renferme donc cinq OH. Je n'ai pas pas cherché à obtenir le sucre de la nataloïne, mais celle-ci m'a donné du furfurol en la chauffant avec SO<sup>4</sup>O<sup>2</sup> dilué, elle renferme donc aussi une molécule de pentose.

Tout ce qui vient d'être dit de l'homonataloine pourrait être répété pour la nataloine qui diffère simplement de son homologue par le remplacement de CH<sup>2</sup>OH par CH<sup>2</sup>OH – CH<sup>2</sup>—, ce groupe disparaissant dans l'action de Na<sup>2</sup>O<sup>2</sup>.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 134, p. 1111.

<sup>(2)</sup> Cette formule, ainsi que celle de la nataloïne, diffère de celles que j'ai proposées antérieurement (Comptes rendus, t. 155, p. 172) par H<sup>2</sup> en moins.

La production abondante d'acide acétique, observée par Tilden (¹) dans l'oxydation chromique de la nataloïne, se ferait, au moins en partie, aux dépens de ce groupe; car lá barbaloïne, qui renserme aussi une molécule pentosique, mais non CH<sup>2</sup>OH — CH<sup>2</sup> —, ne donne, dans les mêmes conditions, que fort peu d'acide acétique (¹).

TECHNOLOGIE. — Le retour au pain de ménage. Note de M. BALLAND.

Dans une suite de recherches communiquées à l'Académie depuis 18. 3, j'ai montré que le pain blanc provenant de farines constituées par les parties centrales du grain de blé, les moins riches en graisse et en azote, était incontestablement moins nourrissant que le pain de ménage comprenant l'ensemble de toutes les parties du grain, à l'exclusion des enveloppes externes. J'ai signalé plusieurs fois le développement exagéré du blutage des farines, qui augmente le prix du pain et diminue sa valeur nutritive. Et depuis, c'est en vain que des médecins, parmi les plus distingués, témoins des misères de nos hôpitaux et soucieux de l'avenir de la race, se sont élevés contre l'envahissement du pain blanc.

Le blutage des farines, favorisé par la culture mondiale du blé qui s'étend d'année en année, atteint aujourd'hui 50 pour 100 du grain, alors qu'on retirait encore, il y a moins de 50 ans, 83kg de farine panifiable de 100kg de blé.

Le pain de ménage a disparu, même de l'armée. Pendant les premières guerres de la Révolution, le pain des soldats était obtenu avec des farines non blutées renfermant l'intégralité des farines et des sons. En 1796, à la suite de réclamations produites dans plusieurs corps d'armée, l'Académie des Sciences, à la demande du Ministre de la Guerre, eut à se prononcer sur l'emploi du son dans la fabrication du pain.

Le Ministre demandait si le son conservé dans le pain peut être nuisible à la santé des troupes et, s'il est reconnu qu'on peut l'y admettre, dans quelle proportion?

Le Rapport de Parmentier, présenté au nom de la Section d'Economie rurale, a été publié dernièrement dans les *Procès-verbaux des séances de l'Académie des Sciences tenues depuis la fondation de l'Institut*, t. I, p. 130-135. Il est prouvé, dans ce

<sup>(1)</sup> Chem. Society, p. 264 (1877).

substantiel Rapport, où il y a encore aujourd'hui tant à prendre, que le son laissé en totalité dans la farine dont on compose le pain de munition peut être nuisible à la santé des soldats, mais que rien n'est plus avantageux à la qualité du pain que d'en laisser une certaine quantité. « Le pain bis est sans contredit l'aliment le plus substantiel, le plus analogue à la constitution physique de l'homme de guerre, celui qui, sous tous les rapports, réunit le plus de conditions pour son genre de vie. Pour obtenir cette qualité de pain, il est nécessaire de le composer de toutes les farines et d'extraire 18 livres de son par quintal (100 livres) de grain. »

Ces conclusions, adoptées par l'Académie, furent transmises au Ministre de la Guerre le 4 frimaire an V, mais ne furent appliquées qu'en 1853. On se contenta de

farines blutées à 5 et à 10 pour 100, puis à 15 pour 100, à partir de 1844.

Les conséquences du blutage à 20 pour 100, en 1853, amenèrent l'augmentation de la ration de viande, demandée par les médecins inspecteurs Bégin et Michel Lévy au cours de leurs inspections dans les corps de troupe. « Le blutage, poussé au delà d'une certaine limite, élimine des éléments utiles sous plus d'un rapport et ne trouve sa compensation que dans une amélioration de la couleur du pain. » Le pain très blanc est un type de fabrication qui peut convenir aux estomacs fatigués et habitués à une alimentation riche et variée, mais les classes peu aisées ne sont entraînées à le préférer que par habitude, par imitation. Le choix d'un pain plus ou moins blanc pour l'ouvrier, pour le paysan, pour le soldat, doit surtout se régler sur la proportion de viande qui entre dans les repas journaliers. L'ouvrier de Paris, exigeant pour la couleur du pain et qui achète de préférence un pain de farines très blanches, mais moins substantielles, moins énergiques que celles de la manutention militaire, consomme une plus forte ration de viande ou de charcuterie que le soldat. De telle sorte que plus on élève le blutage pour le soldat, plus il faut augmenter la quantité de viande qui lui est allouée dans l'ordinaire; un pain très blanc est déplacé dans son régime.

En ces derniers temps, sous l'influence de louables intentions, le blutage, pour le pain de munition, a été brusquement porté de 20 à 30 pour 100. Le résultat ne s'est pas fait attendre : la ration habituelle du pain apparaît par-

tout insuffisante; la faim du soldat est moins apaisée.

L'expérience faite en divers lieux, sur des jeunes gens de même âge, soumis au même entraînement et chez lesquels la ration alimentaire n'a subi de changement que dans le choix du pain, est décisive. En présence de faits aussi précis, qui voudrait encore conseiller aux populations ouvrières l'emploi exclusif de pains blutés à 40 et 50 pour 100; qui oserait combattre le retour au pain de ménage?

ZOOLOGIE. — Sur le cycle évolutif chez les myxosporidies. Note de M. Jivoin Georgévitch, présentée par M. Yves Delage.

Il existe deux opinions contradictoires sur les phénomènes de sexualité chez les myxosporidies: l'une de Keyssélitz, d'après laquelle ces phénomènes sont une vraie autogamie avec la formation de syncarion à la fin de la sporulation; l'autre de Mercier, d'après laquelle le phénomène sexuel est au commencement de la sporulation sous la forme d'une vraie anisogamie et avec l'apparition de macrogamètes et de microgamètes. Ces résultats contradictoires ont été obtenus sur le même sujet: Myxobolus Pfeifferi Thél.

En outre, jusqu'à présent, aucun de ces auteurs n'a constaté indubitablement la germination des spores et la sortie du germe amiboïde de ces spores.

De plus, d'autres transformations de ces germes jusqu'à l'origine du pansporoblaste ne sont pas suffisamment connues.

Je me suis proposé de vérifier ces opinions contradictoires, de les étudier critiquement et de les étendre à un autre sujet d'observation : Henneguya gigantea Nemecz.

Ce parasite nous a été fourni par le *Lucioperca sandra* du Danube et de la Save des environs de Belgrade, qui porte sur ses branchies des kystes blancs et oblongs (de 2<sup>mm</sup>-4<sup>mm</sup> de grandeur) en si grandes quantités parfois, que les branchies en sont totalement recouvertes.

Dans ces kystes se trouvent les Henneguya dans les différents stades de leur évolution, suivant les saisons. Les plus jeunes kystes se rencontrent aux mois d'août et de septembre, et dans ces kystes, à côté des pansporoblastes et les différents stades de leur division appartenant à la schizogonie, on voit très souvent des sujets qui, d'après des études détaillées, se montrent comme de vraies spores en germination. Ces derniers ont perdu leurs appendices caudaux et les filaments de leurs capsules (on les aperçoit quelquefois tous deux), et alors ils prennent l'aspect elliptique et à première vue assez différent des spores normales.

Cependant le critérium certain que ces sujets sont de véritables spores est donné d'une part par le fait qu'on voit fréquemment les deux cellules capsulogènes vidées de leurs filaments et d'autre part par le fait qu'on aperçoit sur le pôle opposé les germes amiboïdes binucléés. Ces spores sont à double paroi : l'externe plus épaisse, l'interne plus mince et hyaline.

Le pôle, qui fut d'abord la partie postérieure de la spore, et par où passe le germe amiboïde, est fermé, lui aussi, par cette double paroi. Dès le début de la germination des spores de la paroi externe éclate d'abord par une calotte qui se détache et le kyste prend alors la forme d'une bouteille et le germe amiboïde en force le goulot pour sortir. Sous la pression du germe la paroi interne éclate ensuite, elle aussi, et le germe amiboïde binucléé se délivre de sa spore. Ce qui explique la présence d'éléments binucléés.

Lorsque les deux noyaux du germe se fusionnent en un syncarion et lorsque le protoplasme s'est arrondi le pansporoblaste uninucléé prend naissance.

Ensuite, et rapidement, suit le processus de schizogonie et l'on aperçoit sur les préparations des amas de 2, 3, 4, 6, 8, 10, 12 et 14 cellules à faible adhérence entre elles, de sorte que ces amas se désagrègent facilement en laissant les cellules en liberté.

La schizogonie une fois achevée, la sporulation commence lorsque sur chaque pansporoblaste bourgeonne une petite cellule, et nous obtenons alors un stade à deux cellules de dimensions inégales. A ce stade en succède un autre très caractéristique à quatre cellules : les deux plus grandes (de forme ordinaire) se subdivisent jusqu'au nombre de douze et les deux plus petites (très sidérophiles après coloration à l'hématoxyline ferrique) ne se subdivisent pas du tout. Ces dernières prennent la position polaire dans les sporocystes, en déterminant les limites entre les futures spores dont chacune obtient, comme on sait, six noyaux : deux pour les parois valvaires, deux pour les cellules capsulogènes et deux pour le germe amiboïde. Lorsque chaque moitié du sporocyste s'est munie d'appendices caudaux, et après que les filaments se sont différenciés dans les cellules capsulogènes, on obtient deux spores. Dans chaque spore mûre, il y a un germe amiboïde à deux noyaux qui en sort ainsi que nous l'avons décrit ci-dessus.

D'après ce qui précède, la préparation préalable à l'autogamie commence à la fin de la sporulation et le syncarion naît quand la spore mûre arrive aux branchies d'un autre poisson et lui communique une infection semblable.

Durant ces transmissions, les spores se meuvent activement grâce à leurs filaments, ainsi que nous l'avons constaté, par l'apparition de figures en rosaces semblables aux agglomérations des trypanosomes, lorsque nous avons laissé ces spores dans la bile du poisson ou dans une solution physiologique ordinaire.

Nous pouvons confirmer entièrement, malgré l'opinion contraire de

savants si autorisés comme le sont Butschli, Thélohan et d'autres, la vieille assertion de Lieberkühn suivant laquelle les spores peuvent germer dans le

kyste.

De tout cela, il résulte que l'opinion de Keyssélitz sur la valeur des gamétoblastes (les stades à deux cellules de dimensions inégales) et leur accolement en sporocystes (les stades à quatre cellules dont deux grandes et deux petites) ne concorde pas avec les faits observés dans ce travail. De même les assertions de Mercier sur l'existence de gamétoblastes de dimensions inégales (macrogamètes et microgamètes) et leur copulation au commencement de la sporulation reçoivent une autre signification d'après les résultats que nous avons obtenus dans nos recherches.

CYTOLOGIE. — Transformations évolutives et cycliques de la structure péridinienne chez certains Dinoflagelles parasites. Note de M. ÉDOUARD CHATTON, présentée par M. Guignard.

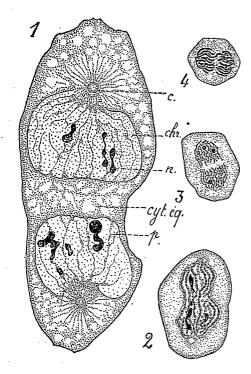
J'ai fait connaître en 1906, dans ces Comptes rendus, sous le nom de Blastodinium, des Péridiniens parasites du tube digestif des Copépodes pélagiques, dont la structure aux stades végétatifs s'écarte notablement de celle des formes libres. Je rappelle qu'ils sont constitués par une série de coques emboîtées les unes dans les autres, dont la centrale protège une volumineuse cellule (trophocyte ou macrocyte) et chacune des suivantes une assise de cellules issues du trophocyte et représentant les futures spores (sporocytes), d'autant plus nombreuses et plus petites que le feuillet est plus éloigné du centre. Par rupture de la coque externe, les sporocytes les plus anciens sont libérés, puis évacués dans l'eau de mer, où ils reprennent une morphologie et une structure péridinienne des plus typiques.

Le but de cette Note est de décrire la structure aberrante de la forme végétative, adaptée au parasitisme, qu'est le trophocyte et de montrer la structure péridinienne ancestrale de la dinospore libre se récupérant au

cours de la sporogénèse.

J'ai décrit et dessiné déjà la forme du trophocyte, dont le caractère essentiel est d'être constamment biénergide et bipolarisé. Il représente un Gymnodinien qui a subi une division subtransversale, dont les deux produits sont restés intimement coalescents. Morphologiquement, la structure biénergide s'exprime par la présence sur chacun des individus composants d'un

sillon hélicoïdal, homologue de celui des formes libres. La lèvre antérieure de ce sillon, qui est hérissé de fines papilles, est la matrice de la crête hélicoïdale de spinules dont s'orne la coque chez certaines espèces. Cytologiquement, la structure biénergide s'exprime par l'existence de deux noyaux et de deux centrosphères très apparentes in vivo.



Cytologie des Blastodinium.

Trophocyte au repos de Blastodinium crassum Chatton; cyt. éq., cytoplasme équatorial: chr., chromatine acidophile; n., nucléole; p., plasmodendrite; c., centrosphère. — 2. Sporocyte peu avancé, à chromatine en filaments peu acidophiles et nucléoles, vestiges des centrosphères. — 3. Sporocyte plus avancé. Chromatine en filaments basophiles. — 4. Sporocyte presque mur à filaments chromatiques très basophiles, sans nucléoles.

Les noyaux, très volumineux, sont situés de part et d'autre d'une épaisse lame cytoplasmique équatoriale, au contact de laquelle ils sont aplatis: Aux pôles opposés, ils sont largement ombiliqués et logent, dans leurs dépressions, chacun une volumineuse centrosphère à paroi propre et son aster archoplasmique.

La masse chromatique est dense, homogène et, caractère remarquable, acidophile, plus acidophile que le cytoplasme lui-même. Elle ne s'en colorc

pas moins très électivement par le vert de méthyle acétique. Toute la substance basophile est condensée en un ou deux gros nucléoles irréguliers.

Les rapports du cytoplasme avec le noyau et l'appareil kinétique sont particulièrement intéressants à considérer. Au niveau de l'ombilic polaire, chaque masse nucléaire est pénétrée par le cytoplasme sous forme de filaments qui divergent, s'épanouissent en elle, la traversent de part en part, plus ou moins ramifiés, et vont se confondre à l'autre pôle nucléaire dans le cytoplasme équatorial. J'appellerai ces filaments plasmodendrites nucléaires. Ils forment d'une centrosphère à l'autre, à travers les deux noyaux, et interrompue seulement dans le cytoplasme équatorial, une figure fusoriale achromatique. L'étude de la division du trophocyte montre qu'effectivement les plasmodendrites sont des résidus du fuseau de séparation des centrosphères qui, secondairement enrichis de cytoplasme, se sont trouvés noyés au sein de la masse nucléaire. Telle est la valeur cytologique de ces formations. Leur persistance peut s'expliquer physiologiquement.

Chez les Blastodinium, et particulièrement dans le trophocyte, le rapport caryoplasmatique est manifestement très élevé; la masse nucléaire est très dense. Les échanges superficiels ne pourraient assurer sa nutrition d'une manière suffisante; celle-ci s'effectue par lé moyen des plasmodendrites qui, en quelque sorte, vascularisent le noyau. On sait que, d'ordinaire, c'est par augmentation de la surface d'échanges entre le noyau et le cytoplasme (noyaux lobés, rameux, en fer à cheval, moniliformes) qu'est

compensée la rupture de l'équilibre caryoplasmatique.

En somme, le trophocyte des *Blastodinium* représente un Péridinien qui, au cours de sa division, se serait figé au stade de la métaphase. C'est à ce stade, d'une durée moyenne de 24 heures, qu'il effectue toute sa croissance.

La structure biénergide se conserve dans les sporocytes de tout âge, mais disparaît à la maturité de la spore. Au cours de la sporogenèse et dès la première division du trophocyte, la masse nucléaire dense se résout en filaments. Ceux-ci fixeront de plus en plus de chromatine basophile, qui leur est cédée par les nucléoles, appelés à disparaître. Les centrosphères et la figure achromatique s'effacent, et dans les sporocytes les plus mûrs on assiste à une haplomitose, qui ne diffère en rien de celle que l'on connaît chez les Péridiniens libres.

Ainsi des Péridiniens typiques peuvent, sous l'influence de l'hypernutrition, conséquence de la vie parasitaire, développer au cours de leur cycle un système nucléaire complexe dont l'existence est inconnue chez les formes libres normales, mais qui reproduit d'une manière assez fidèle, les plasmodendrites exceptés, celui des Noctiluques. Il y a là un argument de plus à faire valoir pour affirmer les affinités qui apparaissent de plus en plus étroites entre ces organismes et les Dinoflagellés.

MICROBIOLOGIE. — Sur un ferment, contenu dans les eaux, agent de déshydratation de la glycérine. Note (') de M. E. Voisenet, présentée par M. Armand Gautier.

Au cours de mon étude sur un ferment des vins amers (2), transformant la glycérine en acroleine, et que j'ai dénommé Bacillus amaracrylus, j'annonçais qu'en ensemençant, avec de l'eau de Dijon, un milieu minéral glycériné, peptoné ou non, j'avais obtenu des cultures abondantes d'un bacille présentant les caractères morphologiques de celui que je venais d'isoler des vins amers, et capable, lui aussi, de déshydrater la glycérine. Cette propriété est générale pour les eaux.

En fait, voici dans sa simplicité l'expérience qui démontre cette déshydratation:

Le milieu liquide a la composition suivante: sulfate d'ammoniaque 48,70; phosphate de potasse 05,75; sulfate de magnésie 105; peptone 105; glycérine 105; eau ordinaire un litre; il est placé, en flacon plein et bouché, à l'étuve à 25°-30°. Au bout de ving-quatre heures, le liquide est trouble: sa réaction est acide et il dégage des gaz hydrogène et acide carbonique.

Dès après cette période, le réactif protéique acide peut accuser directement la formation de l'acroléine (3). Le liquide rectifié par distillation donne un premier fractionnement déjà irritant pour les muqueuses nasale et surtout lacrymale. En opérant avec un tube Lebel-Henninger, on peut recueillir l'aldéhyde acrylique dans un volume réduit et la reconnaître à l'aide de ses autres réactions.

Je n'ai pas pu déceler nettement l'acroleine sur le liquide de fermentation, sans distillation préalable. Cet insuccès tient au manque de sensibilité pour les unes et de spécificité pour les autres ; ce dernier défaut étant commun, en particulier, au bisulfite de rosaniline et au nitrate d'argent ammoniacal : c'est ainsi que le liquide recolore bien le réactif de Schiff, mais cette colo-

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 5 janvier 1914.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, t. 153, 1911, p. 363.

<sup>(3)</sup> Sur une nouvelle réaction colorée de l'acroléine (Journ, de Ph. et de Chim., t. II, 1910, p. 214).

ration ne peut qu'annoncer la présence de la fonction aldéhyde, sans attribution nominale.

Au contraire, le réactif protéique acide, très sensible pour l'acroléine, donne avec elle une réaction distincte de celles fournies par les autres aldéhydes. Ces propriétés attestent sa supériorité évidente pour la reconnaissance de cette substance.

Bien plus, ce réactif permet de reconnaître les deux phases de la déshydratation de la glycérine. On admet que l'action des agents de déshydratation sur ce tri-alcool est comparable à celle qu'ils exercent sur les glycols; une première soustraction d'eau et une isomérisation conduisant au propanolal (1; 3) CH<sup>2</sup>OH — CH<sup>2</sup> — CHO, aldéhyde saturée: puis, grâce à la troisième fonction alcool de la glycérine, il se fait une deuxième soustraction d'eau transformant le propanolal en acrolèine CH<sup>2</sup> = CH — CHO, aldéhyde non saturée.

En suivant la fermentation à l'aide de notre réactif de coloration des aldéhydes, on reconnaît la succession de ces deux phases. En essayant le liquide avant qu'il puisse donner la coloration vert bleuâtre, due à l'acroléine, par exemple 10 à 12 heures après la mise à l'étuve, on obtient une coloration rose violacée due à une aldéhyde, car le liquide recolore aussi le réactif de Schiff: cette aldéhyde est vraisemblablement le propanolal. La même coloration se reproduit d'ailleurs à la fin de la fermentation, quand celle-ci devient languissante; mais la cause en est différente et tient alors à l'incapacité du ferment, paralysé par les acides, de pouvoir réaliser la seconde phase; il suffit, en effet, à ce moment, d'ajouter du carbonate de chaux pour voir reparaître l'acroléine quelques heures après.

Au bout de deux jours environ, la proportion d'acroléine peut atteindre 05, 20 par litre, dose maxima compatible avec la vitalité du ferment dans le milieu acide qu'il s'est créé: mais l'aldéhyde acrylique qui se forme se détruit sans cesse dans le vase à fermentation et ses métamorphoses sont d'origine chimique et biochimique. Tous ces faits ont été reproduits et contrôlés avec l'espèce pure et seront décrits dans un Mémoire plus détaillé.

En déposant sur une lame une goutte de la culture et la colorant légèrement avec du bleu de méthylène boracique, l'examen microscopique révèle la présence de nombreux bacilles en forme de bâtonnets.

Le ferment a été purisié par ensemencements successifs dans le milieu précédent, puis isolé sur plaques de gélatine: les colonies sont tardives, minuscules, arrondies, blanchâtres, non liquéfiantes. Une trace cultivée séparément m'a donné les caractères suivants: petits bâtonnets, mesurant o<sup>µ</sup>, 5 à o<sup>µ</sup>, 8 de largeur, sur 2<sup>µ</sup> à 4<sup>µ</sup> de longueur, généralement isolés, parfois soudés bout à bout en ligne droite, courbe ou sinueuse,

formant dans les cultures anciennes des filaments plus ou moins longs. Bacille très mobile, prenant le Gram, anaérobie facultatif, sporifère, résistant à la dessiccation et à la chaleur sèche de 100°; ne donnant pas d'indol dans les milieux peptonés, mais un peu d'ammoniaque; transformant en nitrite le nitrate de potasse, coagulant le lait; très facile à cultiver, avec température optima de développement comprise entre 30° et 35°. Ce bacille s'accommode de liquides nutritifs minéraux dans lesquels on dissout la matière fermentescible.

Il fait fermenter les sucres et divers alcools polyatomiques, notamment la glycérine et la mannite; il n'agit que modérément sur la dextrine et reste inactif vis-à-vis de l'amidon. A part l'acroléine et ses dérivés, qu'il fournit avec la glycérine, les produits de ces fermentations sont les suivants: gaz constitué par de l'hydrogène en proportion légèrement dominante et de l'acide carbonique; alcool éthylique; acides formique, acétique, trace d'acide volatil insoluble; acides lactique et succinique.

En résumé, par ses caractères morphologiques et biochimiques, ce ferment extrait des eaux apparaît comme identique au *Bacillus amaracrylus* des vins amers. Il reste à savoir si cette ressemblance s'affirme encore par l'analyse quantitative des produits et si, ensemencé dans un vin de composition favorable à son développement, il peut lui communiquer la maladic de l'amertume. C'est le but de recherches actuellement en cours.

BACTÉRIOLOGIE. — Sur la vaccination antityphique par voie gastro-intestinale. Note de MM. Auguste Lumière et Jean Chevrotier, présentée par M. E. Roux.

L'administration de produits microbiens par voie gastrique, en vue de réaliser une immunisation vaccinale contre l'infection correspondante, a tenté déjà plusieurs expérimentateurs.

Les premières recherches, dirigées contre l'intoxication botulique (1), la streptococcie (2), la diphtérie (3), la tuberculose (4), la peste (5), etc., ont été peu probantes.

En ce qui concerne la sièvre typhoïde, Tchitchkine (6) a fait ingérer des cultures de bacilles d'Eberth chaussées à 60° à des lapins sans réussir à les vacciner; ces essais,

<sup>(1)</sup> TCHITCHKINE, Annales de l'Institut Pasteur, 1905, p. 335.

<sup>(2)</sup> TCHITCHKINE, Annales de l'Institut Pasteur, 1906, p. 499.

<sup>(3)</sup> Breton et Petit, Société de Biologie, 9 mai 1908.

<sup>(4)</sup> Calmette, Guérin et Breton, Annales de l'Institut Pasteur, 1907, p. 401.

<sup>(5)</sup> FORNARIO, Annales de l'Institut Pasteur, 1908, p. 353.

<sup>(6)</sup> TCHITCHKINE, Annales de l'Institut Pasteur, 1904, p. 576.

répétés sur le singe, ont conduit Metchnikoff et Besredka à des résultats incertains. Enfin, Courmont et Rochaix (1), en utilisant par voie gastrique des cultures chauffées à 53°, ont obtenu une immunité relative chez les animaux traités; mais ceux-ci présentaient, peu après l'ingestion des produits bactériens, des phénomènes réactionnels si intenses (hyperthermie, diarrhée, etc.), que les expérimentateurs lyonnais semblent avoir renoncé à ce mode d'administration pour recourir à la voie rectale.

Ces tentatives, malgré les incidents qui les ont interrompues et les accidents auxquels elles ont pu donner lieu, semblent néanmoins démontrer que l'absorption de produits bactériens par le tube digestif est susceptible de provoquer un certain degré d'immunisation.

En raison des avantages considérables que confère à la vaccination par voie digestive l'extrême simplicité de son mode d'application, il nous a paru intéressant de rechercher les conditions les plus favorables à sa mise en œuvre, c'est-à-dire les moyens propres à lui donner la même activité que les autres procédés d'immunisation et à supprimer les inconvénients signalés.

A cet effet, après avoir comparé, dans une première série d'expériences, l'action des exotoxines, des endotoxines, des cadavres bacillaires et des cultures totales, nous avons successivement étudié l'influence de la virulence des cultures, de leur âge, du procédé de stérilisation par les divers agents physiques ou chimiques, des doses, des intervalles des vaccinations, etc. Nous nous sommes d'autre part attachés à éviter, aux produits vaccinaux utilisés, le contact avec le suc gastrique et à restreindre l'absorption au tube intestinal.

Nous résumons ci-dessous, après une année d'études et de recherches, les données relatives à notre mode de préparation et à nos premières constatations, en ce qui concerne la vaccination antityphique :

Des cultures de 24 heures, en bouillon, de bacilles d'Eberth, de bacilles paratyphiques et de bacterium coli, aussi virulentes que possible et polyvalentes, sont ensemencées sur agar dans des fioles de Roux. Les colonies, après 48 heures d'étuves, sont récoltées, puis lavées au sérum physiologique et centrifugées pour éliminer la plus grande partie des exotoxines.

La masse microbienne est ensuite émulsionnée par agitation mécanique dans un volume d'eau distillée tel que chaque centimètre cube renferme 10 milliards de bacilles environ.

Après chauffage pendant i heure à 50°, on s'assure par culture et inoculation que

<sup>(1)</sup> Courmont et Rochaix, Journal de Physiologie et de Pathologie générale, 15 novembre 1911.

le liquide est stérilisé, puis on mélange les trois espèces microbiennes proportionnellement à leur toxicité (1), c'est-à-dire 300 millions de bacilles d'Eberth pour 180 millions de bacterium coli et 120 millions de bacilles paratyphiques.

La dessiccation instantanée par pulvérisation permet d'obtenir très rapidement à 50° une poudre vaccinale parfaitement sèche et stable renfermant environ 500 millions de bacilles par milligramme. Il ne reste plus ensuite qu'à diluer au dosage voulu par addition d'une substance inerte soluble, et à diviser la masse en sphérules qui sont enfin kératinisées.

Ces préparations sont absolument inoffensives, leur ingestion à hautes doses ne détermine aucune réaction; elles ont été administrées d'abord aux animaux, puis à l'homme sans jamais provoquer ni hyperthermie, ni diarrhée, ni aucun symptôme secondaire quelconque.

A la dose de 3 milliards de microorganismes par kilo d'animal ingérée en trois fractions à 8 jours d'intervalle, on réalise, chez les cobayes et lapins soumis au traitement, une immunisation certaine et durable à la fois contre les septisémies expérimentales eberthienne, paratyphique et colique.

Quatre mois après leur vaccination, les animaux ainsi immunisés ont pu recevoir une dose mortelle de chacune des cultures virulentes sans présenter aucun trouble, alors que tous les témoins inoculés dans les mêmes conditions sont morts en 24 heures.

Des expériences actuellement en cours dans des centres typhogènes nous permettront de juger de la valeur de la méthode chez l'homme.

Nous comptons, avant peu, étendre cette méthode par nos entéro-vaccins à la plupart des affections à agent microbien cultivable.

CHIMIE THÉRAPEUTIQUE. — Composés de chlore, de brome et d'iode de dioxydiamidoarsénobenzol et d'argent. Note de M. J. Danysz, présentée par M. E. Roux.

Dans une Conférence faite au Congrès de Médecine de Londres (8 août 1913), M. Ehrlich a signalé qu'il était possible d'obtenir des combinaisons métalliques de l'arsénobenzol: « J'ai réussi, dit-il, en collaboration avec M. Karrer, à fixer sur les arsenicaux réduits, par exemple sur le Salvarsan, des métaux et à obtenir des médicaments qui, dans les expériences sur les animaux, se sont montrés des plus actifs ».

<sup>(1)</sup> A. LUMIÈRE et J. CHEVROTIER, Comptes rendus, 2 juin 1913.

Je n'avais pas connaissance des recherches de M. Ehrlich quand j'ai commencé les miennes sur l'arsénobenzol argentique. Quelques jours seulement après la Communication que j'ai faite à l'Académie (20 octobre 1913) sur l'action thérapeutique et antiseptique des composés arsénoargentiques, M. Fourneau m'a montré la copie des brevets de M. Erhlich. Dans ces brevets, il est décrit, parmi plusieurs autres, une combinaison de nitrate d'argent et de chlorhydrate d'arsénobenzol. C'est cette combinaison qu'indépendamment de M. Ehrlich j'ai signalée dans ma précédente Note.

Malgré leur supériorité sur le 606 dans certains cas, ces combinaisons de nitrate d'argent ont l'inconvénient d'être fortement colorées et de contenir un élément oxydant énergique : l'acide nitrique.

J'ai constaté, en mettant à profit les conseils de M. Fourneau, que les chlorure, bromure et iodure d'argent fraîchement préparés se dissolvent plus ou moins rapidement dans la solution de chlorhydrate d'arsénobenzol (606) en donnant des solutions dans lesquelles l'argent et l'halogène sont également dissimulés. Cependant la solution du bromure et de l'iodure d'argent dans l'arsénobenzol est lente; aussi j'ai dû imaginer une méthode permettant de les solubiliser instantanément, condition essentielle pour la bonne conservation des composés arséno-argentiques. On arrive à ce résultat en dissolvant au préalable l'iodure et le bromure d'argent dans une solution de cyanure de potassium. La préparation de ces produits, faits dans mon laboratoire avec l'aide de M. Digand, ne présente aucune difficulté spéciale. Comme elle est à peu de chose près la même pour tous ces composés, je ne décrirai que celle du complexe arsénobenzolbromoargentique.

En ajoutant goutte à goutte une solution de bromure d'argent dans du cyanure de potassium à une solution du composé arsenical d'Erlich, on voit que chaque goutte forme d'abord un précipité qui se redissout rapidement et le liquide redevient limpide, tout en prenant une teinte de plus en plus foncée. On constate en même temps un dégagement d'acide cyanhydrique. Aussitôt qu'on voit apparaître un précipité permanent, dont la formation plus ou moins tardive dépend de la quantité de cyanure de potassium mise en œuvre, ce sel neutralisant l'acide chlorhydrique de l'arsénobenzol, on ajoute goutte à goutte de l'acide chlorhydrique pour dissoudre le précipité formé, et l'on peut introduire ainsi la quantité de bromure d'argent correspondant à 1<sup>mol</sup> de ce sel pour 1<sup>mol</sup> de chlorhydrate d'arsénobenzol. On obtient finalement une solution limpide plus ou moins colorée dont l'acide sulfurique précipite l'arsénobenzolbromoargentique à l'état de sulfate insoluble dans l'eau et qu'on lave soigneusement afin de le débarrasser des dernières traces de cyanure et de chlorure de potassium. En suivant ces indications, on prépare une poudre dont la couleur varie du jaune orangé au brun foncé, suivant la proportion plus ou moins

forte d'argent fixé et qui se redissout facilement dans de l'eau légèrement alcalinisée par de la soude.

Les essais des propriétés antiseptique et thérapeutique de ces produits ont montré que les composés chlorés sont moins actifs que les composés iodés et surtout que les composés bromés, ce qui prouve que l'iode et le brome ajoutent l'action qui leur est propre à celle de l'arsenic et de l'argent, et peuvent ainsi, dans certains cas, jouer un rôle thérapeutique important. J'ai constaté aussi que le dioxydiaminoarsénobenzol peut s'unir avec des proportions variables de sel d'argent et qu'on ne peut dépasser certaines proportions d'argent dans un sens ou dans l'autre, sans diminuer l'activité thérapeutique du produit. L'étude chimique de ces composés est entreprise dans mon laboratoire par le D<sup>r</sup> Kozniewski.

Les composés du dioxydiaminoarsénobenzol avec d'autres métaux ont été signalés par M. Ehrlich; j'ai pu me convaincre que si les sels de mercure, d'or, de platine, par exemple, se montrent un peu plus actifs que les composés argentiques, ils présentent l'inconvénient d'être moins stables et relativement beaucoup plus toxiques.

La toxicité du composé bromé est à peu près la même que celle du dioxydiaminoarsénobenzol, tandis que son pouvoir stérilisant in vitro et in vivo est beaucoup plus considérable.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Dosage rapide de l'acide borique normal ou introduit dans les substances alimentaires. Note de MM. Gabriel Bertrand et H. Agulhon, présentée par M. E. Roux.

En vue des recherches que nous poursuivons depuis plusieurs années sur la présence normale et le rôle physiologique du bore chez les êtres vivants, nous avons élaboré deux méthodes de dosage qui peuvent suffire à presque tous les besoins : la première, volumétrique (¹), est d'une grande précision; mais, exigeant une prise d'essai qui renferme une assez grande quantité de bore, elle ne convient guère que dans les cas où la matière organique analysée est d'origine végétale; la seconde, colorimétrique (²), est moins précise; mais, comme elle permet d'opérer sur des quantités de bore

<sup>(1)</sup> Bull. Soc. chim., 4e série, t. VII, 1910, p. 125.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, t. 157, 1913, p. 1433.

extrêmement petites, comprises entre le dixième et le décimillième de milligramme, elle se prête à l'étude quantitative de cet élément dans les tissus et les liquides de l'organisme animal, tissus et liquides que nos publications antérieures ont montré beaucoup plus pauvres que ceux des végétaux (¹).

La seconde méthode présente avec la première une autre différence : elle est d'une exécution plus simple et plus rapide ; aussi croyons-nous pouvoir la préconiser d'une façon tout à fait spéciale dans l'analyse des substances alimentaires.

Ignorant la présence constante du bore (sous forme de borate ou d'autre combinaison) dans les cellules vivantes, on a généralement admis que l'acide horique trouvé dans les cendres des substances alimentaires tirées des plantes ou des animaux provenait d'une introduction volontaire, à titre d'agent conservateur. Et, comme le dosage de l'acide borique présentait de grandes difficultés, on s'est presque toujours contenté de la seule recherche qualitative; il en est résulté que, jusqu'ici, la décision de l'expert chimiste a dépendu à peu près exclusivement du degré plus ou moins grand de sensibilité de la méthode qualitative dont il s'est servi. On ne peut plus se contenter d'opérer ainsi : l'acide bonique est devenu trop facile à déceler; il faut absolument en effectuer le dosage. En suivant la méthode que nous avons décrite dernièrement (méthode colorimétrique), on y arrivera en quelques heures et avec une approximation très suffisante pour ne plus confondre l'acide borique contenu normalement dans les cendres d'une substance alimentaire avec celui qui aurait pu être introduit comme antiseptique.

Le Tableau ci-dessous donne les chiffres que nous avons obtenus en appliquant cette méthode à quelques substances alimentaires, choisies surtout parmi celles qui sont susceptibles d'être mises en conserves.

		T. 1	Acide bo	nés par kilo
			sec.	
Abricots (chair)	. 13,1	o,5	112,6	
Abricots secs de Californie		$\alpha, 5$	56,3	42,7
Cerises (chair)	. 18,6	0.5	112,6	19,9
Figues, noires fraîches	. 24,4	0,5		27,5 ·
Figues sèches	. 81,0	0,5	56, 3	45,5
Fraises, Héricart	. 6,0	0,5	112;6	-6;7

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 155, 1912, p. 248, et 1. 156, 1913, p. 732 et 2027.

				Acide borique en milligrammes par kilo			
:.[]		Matière sèche pour 100.	Poids sec analysé.	sec.	frais.		
			o, 5	mg	mg O –		
	Fraises des bois			$56,\ddot{3}$	8,2		
	Pêche (chair)		$_{0,5}$	112,6	10,7		
	Poire Beurré		1,0	28,15	5,1		
	Poire d'Angleterre		1,0	56,3	8,8		
	Pomme, rainette grise	. r3,8	I, O	28,15	$^{3},_{9}$		
± .,	Pomue, Canada	12,2	1,0	56,3	6,9		
	Prunes noires (chair)	14,5	0,5	56, 3	8,1		
	Pruneaux (chair)	60,8	0,5	112,6	68,5		
	Raisin blanc (avec les pépins)		0,5	56,3	10.,.1		
	· Raisin noir (avec les pépins)		1,0	56, 3	11,3		
	Caroltes		0,5	112,6	10,0		
-	Cornichons		1,0	56,3	2, 5		
	Haricots verts (entiers)		o,5	112,6	$g, \sigma$		
	· Haricots écossés frais.		0,5	56,3	25,7		
	Haricots écossés secs		1,0	56, 3	»		
	Lentilles sèches		1,0	28,1	» ·		
• • •	Navets		0,5	112,6	6,0		
•	Oignons		0,5	112,6	14,2		
٠.,	Pois frais écossés		0,5	56, 3	13, r		
	Pommes de terre, épluchées	-	1,0	11,2	2,7		
	Tomates	•	0,5	56,3	3,4		
	Blé, grain entier		10,0	5,6	»		
••	Blé, son		0,5	11,2	»		
٠. ٠	Blé, farine		1,0	2,8	<b>»</b>		
r -	Lapin (müscle)		10,0	0,56	o, i 6		
: *	Cheval (muscle)		10,0	0,28	0,07		
	· Bœuf (langue)		25,o	0,11	0,025		
	Pigeon (musclė)	,	20,0	0,28	»		
	Langouste (muscle)		5,0	11,26	2,46		
	OEufs et laits (1)		»	'n	»		
. :	Sel dé cuisine		5,o	11,2	»		
	Sel fin		5,0	9,0	<b>)</b>		
	Set IIII	• "		<i>37</i> -			

Ajoutons en terminant qu'il est nécessaire, dans l'emploi de la méthode, de passer par la distillation du borate de méthyle; non seulement le dosage acquiert de ce fait un caractère de garantie qu'on ne saurait négliger, mais,

<sup>(1)</sup> On trouvera les chiffres relatifs aux œufs et aux laits dans les Comptes rendus, .t., 156, p. 2027.

si l'on supprimait cette distillation pour opérer le dosage colorimétrique directement sur les cendres, la zone colorée en rouge n'aurait plus qu'une délimitation très imprécise et perdrait sa proportionnalité. Simplifiée à ce point, la méthode n'aurait plus qu'une valeur qualitative.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Synthèse biochimique du méthylgalactoside a. Note de MM. H. Hérissey et A. Aubry, transmise par M. Jungsleisch.

Les synthèses biochimiques de glucosides d'alcools effectuées par Bourquelot et ses élèves ont conduit, à l'heure actuelle, à l'obtention de dérivés se rattachant à trois séries distinctes : d-glucosides  $\beta$ , d-glucosides  $\alpha$  et d-galactosides  $\beta$ ; elles ont été réalisées à partir du glucose-d et du galactose-d avec le concours de trois enzymes différents :  $\acute{e}mulsine$  (envisagée comme glucosidase  $\beta$ ), glucosidase  $\alpha$  (de la levure de bière basse), galactosidase  $\beta$  (contenue dans l' $\acute{e}mulsine$   $\acute{e}s$  amandes, mélange complexe de plusieurs ferments). Dans le présent travail, qui est la continuation des recherches qui viennent d'être mentionnées, nous avons réalisé la synthèse d'un dérivé appartenant à une nouvelle série, celle des d-galactosides  $\alpha$ .

Il semble bien, comme la remarque en a déjà été faite, en particulier pour les polysaccharides, à propos de la synthèse du gentiobiose, que les preuves apportées par Bourquelot en faveur de la réversibilité des actions fermentaires permettent, par généralisation, d'attribuer à toute diastase le pouvoir de construire le ou les composés qu'elle est, d'autre part, susceptible de dissocier en ses composants. Les synthèses de tous les corps décomposables par les enzymes apparaissent donc comme possibles, en utilisant ces derniers comme auxiliaires. La réalisation de ces synthèses, dans chaque cas particulier, s'accompagne toutefois de la difficulté de se procurer les enzymes appropriés et de réaliser les conditions de milieu favorables à l'action de ces derniers.

Comme nous avions en vue la préparation biochimique de galactosides  $\alpha$ , il nous fallait d'abord chercher une source pratiquement utilisable de galactosidase  $\alpha$ ; nous avons trouvé celle-ci dans le même produit que celui qui a servi précédemment comme source de glucosidase  $\alpha$ , c'est-à-dire dans la levure de bière basse desséchée à l'air. Si, en effet, on fait agir une macération aqueuse de celle-ci sur du méthylgalactoside  $\alpha$  préparé par voie chimique, on constate qu'il se produit une lente hydrolyse, car la rotation

de la solution diminue et il y a apparition de sucre réducteur ('); la quantité de galactosidase α contenue dans la levure de bière basse paraît, à vrai dire, très faible, étant donnée la lenteur de la réaction. Il n'en était pas moins indiqué d'essayer, à un point de vue synthétisant, le ferment dont l'action hydrolysante était ainsi constatée.

Après quelques essais préliminaires, nous avons préparé le mélange

suivant:

Galactose pur	92g g 100g
Macéré aqueux toluéné de levure basse à 18 pour 20em3.	2 000 <sup>cm³</sup>
Alcool méthylique pur du commerce à 99°, 5	1 500cm3
-Eau distillée, q. s. pour	10 000 <sub>cm3</sub>

 $100^{em^3}$  du mélange ont été immédiatement portés au bain-marie bouillant pendant un temps suffisant pour détruire la galactosidase  $\alpha$  et conservés comme témoin.

Après 4 mois et 3 jours, à la température du laboratoire, la rotation initiale du produit non chauffé, qui était à l'origine de  $+1^{\circ}32'$  (l=2), était passée à  $+1^{\circ}58'$ .

Le dosage du sucre réducteur indiquait dans le témoin la présence de 0<sup>g</sup>, 960 de galactose pour 100<sup>cm³</sup>; dans le liquide fermentaire celle de 0<sup>g</sup>, 821, ce qui correspondait à la disparition de 0<sup>g</sup>, 139 de galactose pour 100<sup>cm³</sup>, sous l'influence synthétisante des ferments contenus dans la levure.

Nous mentionnerons seulement, d'ailleurs très brièvement, un des essais d'extraction qui ont porté sur 5000 environ du liquide fermentaire, en vue de l'obtention du méthylgalactoside α qui s'y était formé.

La liqueur fermentaire a été bouillie, filtrée et déféquée par le sous-acétate de plomb après une légère concentration. L'excès de plomb ayant été éliminé par H<sup>2</sup>S, on a évaporé à fond à basse température et repris l'extrait par l'alcool à 95°. La liqueur alcoolique évaporée a donné un résidu qui a été traité par l'éther acétique bouillant; celui-ci, par concentration, a laissé déposer un produit cristallin qui a été recristallisé dans l'acétone, puis dans l'alcool à 95°. Sans nous être astreints à épuiser complètement l'extrait alcoolique par l'éther acétique, nous avons obtenu un peu plus de 15 de produit cristallisé complètement pur.

Le produit ainsi préparé, séché à l'air, est complètement incolore; il a une saveur très légèrement douce.

Il possède 1<sup>mol</sup> d'eau de cristallisation.

<sup>(1)</sup> La partie expérimentale de ce travail sera exposée avec plus de détails dans un autre recueil.

Il fond, après dessiccation complète, à 114°-115°.

Son pouvoir rotatoire, pour le composé hydraté, a été trouvé à une concentration de 0<sup>5</sup>, 9826 pour 100<sup>cm³</sup>:  $\alpha_0 = +176^\circ$ , 3 ( $\nu = 15^{cm³}$ , l = 2,  $p = 0^5$ , 1474,  $\alpha = +3^\circ$ .28') (1).

La solution aqueuse du corps, non réductrice, est hydrolysée quantitativement par l'acide sulfurique à 3<sup>5</sup> pour 100<sup>cm³</sup>, agissant à 100°, pendant 3 à 4 heures; la rotation trouvée après hydrolyse est, en effet, celle que fournit le calcul, le dédoublement étant supposé complet. Le galactose libéré peut d'ailleurs être obtenu à l'état cristallisé.

Nous avons donc obtenu le méthylgalactoside  $\alpha$  par voie de synthèse biochimique. Des essais en cours nous ont déjà montré que la méthode que nous avons utilisée peut s'appliquer à l'obtention d'autres galactosides d'alcools; nous poursuivons nos recherches en vue de la caractérisation et de l'extraction de ces derniers.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Équilibres fermentaires. Reprise de l'hydrolyse ou de la synthèse par suite de changements apportés dans la composition des mélanges. Note de MM. Em. Bourquelot et M. Bridel, transmise par M. Jungsleisch.

Il ressort de recherches poursuivies depuis près de trois années que l'émulsine (en tant que glucosidase  $\beta$ ) et le ferment de la levure de bière basse, desséchée à l'air (en tant que glucosidase  $\alpha$ ), ainsi, vraisemblablement, que tous les ferments analogues, possèdent deux propriétés opposées : une propriété hydrolysante et une propriété synthétisante.

Si, par exemple, on ajoute de l'émulsine, d'une part, à une solution de méthylglucoside β dans l'alcool méthylique dilué et, d'autre part, à une solution de glucose dans le même alcool (²), il y aura dans le premier cas hydrolyse de glucoside avec mise en liberté de glucose et d'alcool méthylique, et, dans le second, combinaison de glucose et d'alcool méthylique avec formation de méthylglucoside β.

<sup>(1)</sup> Em. Fischer a indiqué, pour le point de fusion du methylgalactoside a, i 110-1120; pour le pouvoir rotatoire du corps hydrate, il a indiqué d'abord + 1630, 4, puis il a corrigé ce chiffre et donné, comme valeurs définitives, + 1790, 3 et + 1780, 8, à la concentration de 9 à 10 pour 100 (Ber. d. d. chem. Ges., t. XXVIII, 1895, p. 1154).

<sup>(2)</sup> Les réactions se produisent même si la teneur en alcool atteint 95s pour 100cm3.

Dans aucune des deux expériences, la réaction n'ira jusqu'au hout; elle s'arrêtera alors qu'il y aura ençore du méthylglucoside β non hydrolysé

dans la première et du glucose non combiné dans la seconde.

Pour expliquer ces arrêts, on a émis l'hypothèse que le ferment met en œuvre simultanément ses deux propriétés opposées; et comme la vitesse des deux réactions dépend de la masse du composé auquel elles s'adressent, on comprend que l'une, rapide d'ahord, ira se ralentissant, tandis que l'autre ira s'accélérant jusqu'à équivaloir à la première, c'est-à-dire à la compenser.

Un exemple fera mieux comprendre. Soit une solution de méthylglucoside \( \beta\) dans de l'alcool méthylique dilué (1). Ajoutons de l'émulsine : il est évident que la vitesse desla réaction hydrolysante, rapide au début, ira en diminuant au fur et à mesure que diminuera la proportion de glucoside. Au contraire, la réaction glucosidifiante — qui ne peut se manifester qu'après mise en liberté de glucose — ira en croissant en même temps que croîtra la proportion de célui-ci et sa vitesse finira par égaler celle de la réaction hydrolysante. A ce moment il y aura équilibre et les choses seront comme s'il y avait-airêt de la seule réaction appréciable, la réaction hydrolysante.

Mais, s'il en est ainsi, pour toute modification survenant alors dans la teneur du liquide en glucoside ou en glucose, l'équilibre sera rompu et l'on devra, suivant la nature de cette modification, voir reprendre l'une ou l'autre des deux réactions.

Cette question étant de la plus grande importance au point de vue de l'interprétation du mécanisme des actions fermentaires, comme à celui du rôle des ferments dans le chimisme des êtres vivants, nous avons pensé qu'il y avait intérêt à l'étudier sous ses différentes faces. Examinons d'abord ce qui se passe lorsque l'équilibre est modifié par destruction ou par addition de glucose.

: On a préparé un mélange ainsi composé :

Methylglücoside β (correspondant à 25 de glucose)	2 <sup>g</sup> , 1555
Alcool methylique	1 Og
Eau quest pour	I OO ¢m³.
Émulsine.	os, 3o
qu'on a abandonné à la température du laboratoire (+ 14º à	1 + 19°).

<sup>(1)</sup> Nous supposons la teneur en alcool assez élevée, par rapport aux autres principes dissous, pour que les mariations qui y sont apportées par les réactions soient négligeables. De la sorte, il n'y a à envisager que la teneur en méthylglucoside et en glucose.

L'hydrolyse a commencé aussitôt; elle s'est arrêtée lorsque la rotation (l=2), primitivement de  $-1^{\circ}26'$ , a eu passé à  $+1^{\circ}20'$ , ce qui correspond, comme l'ont établi des expériences antérieures, à l'hydrolyse de 18,6934 de méthylglucoside \beta et à la mise en liberté de 15,5712 de glucose. L'addition de nouvelle émulsine n'a produit aucun changement : l'équilibre était donc atteint.

Dans l'hypothèse que nous examinons, si l'on rompt l'équilibre par enlèvement de glucose, la réaction hydrolysante l'emportera sur l'autre et on la verra se manifester de nouveau. Or, nous pouvons enlever le glucose avec la levure; celle-ci le détruira peu à peu par fermentation (1) sans toucher au méthylglucoside β. Mais, cette destruction étant suivie de l'hydrolyse du glucoside par l'émulsine, de nouveau glucose sera mis en liberté; celui-ci sera détruit à son tour, et ainsi de suite jusqu'à disparition totale du glucoside.

Les choses se sont passées ainsi. On a ajouté de la levure et l'on a vu la rotation passer en 24 heures à -16'; en 48 heures à -2' et en 3 jours à zéro.

Une seconde expérience a été faite, toute semblable, dans laquelle le méthylglucoside β était remplacé par du méthylglucoside α, et l'émulsine par de la glucosidase α; elle a donné les mêmes résultats : la destruction, par la levure, du glucose existant dans le système en équilibre, a amené la reprise de l'hydrolyse par la glucosidase α, et les deux phénomènes se sont poursuivis jusqu'à la disparition du méthylglucoside α.

Ainsi, lorsque, dans les expériences que nous venons d'envisager, l'équilibre est modifié par destruction du glucose, on voit reprendre la réaction hydrolysante. Inversement, si la modification est due à une addition de glucose, on verra reprendre la réaction glucosidifiante. C'est ce qu'ont montré d'autres expériences analogues aux précédentes, dans lesquelles on

a ajouté du glucose après avoir atteint l'équilibre.

Tous ces faits s'enchaînent logiquement, et l'on conçoit qu'ils doivent prendre place dans l'interprétation des processus biochimiques qui se passent dans l'organisme vivant. Ce que fait la levure dans nos expériences, la cellule peut le faire, par exemple, chez les végétaux au moment de la germination, ce qui doit amener l'hydrolyse et partant la consommation des aliments de réserve à l'aide des mêmes ferments qui en ont effectué la synthèse.

<sup>(1)</sup> A la condition que, comme dans notre expérience, le titre alcoolique soit inférieur à 15 pour 100.

Et encore convient-il de faire remarquer que les cas que nous avons envisagés jusqu'ici sont les plus simples parmi ceux qui se présentent à l'esprit. Les équilibres peuvent en effet être modifiés d'autre façon : ils peuvent l'être par l'intervention de ferments différents agissant sur les principes en liberté pour donner naissance à d'autres composés synthétiques. Mais alors il se produira des partages et des déplacements dont l'étude présente un égal intérêt.

GÉOLOGIE. — Les horizons à Fusulinidés d'Akasaka (Japon) comparés aux horizons à Fusulinidés de Chine et d'Indo-Chine. Note de M. J. DEPRAT, présentée par M. H. Douvillé.

Les calcaires en question forment, près d'Ogaki, dans la province de Mino (Japon), un affleurement très important. C'est là que Richthofen recueillit les fossiles étudiés par C. Schwager. Ils furent également étudiés par Gottsche, Kôtô et Wakimizu. Ces derniers auteurs y distinguèrent deux grandes divisions: calcaires à Fusulines et au-dessous, calcaires à Schwagerines. Cette classification est un peu trop simplifiée. Plus récemment, notre savant confrère H. Yabe, publia une étude sur les Fusulinidés où il résuma les connaissances sur Akasaka et décrivit une nouvelle espèce, Neoschw. globosa provenant de ce gisement (¹).

Ce lieu était pour moi d'un intérêt particulier; je désirais l'étudier pour voir si j'y retrouverais lès horizons si constants que j'ai décrit en Chine et en Indo-Chine. Je l'ai visité au cours du mois d'octobre dernier, en revenant du Congrès géologique international de Toronto, afin d'augmenter les données nombreuses que je recueille depuis plusieurs années à cet égard, dans l'Asie extrême-orientale.

J'analyserai dans un travail plus détaillé, en préparation, où je figurerai toutes les espèces de Fusulinidés d'Akasaka en phototypie, les données de mes prédécesseurs. Je donnerai ici simplement les résultats nouveaux que j'ai obtenus (²).

<sup>(1)</sup> A contribution to the genus Fusulina (Journ. of the College of Science, Tôkyo, 1906).

<sup>(2)</sup> J'ai trouvé, auprès de nos confrères japonais du Service géologique du Japon, l'accueil *le plus amical*, et je les remercie de la cordialité avec laquelle ils se sont dépensés pour nous être utiles, notamment M. Inouyé, chef de Service géologique, et M. Noda.

Les calcaires d'Akasaka forment un anticlinal très redressé dont l'axe est occupé par des calcaires blancs dans lesquels j'ai observé : Fusultina tenuissinia Schellw, F. Cayeuxi Deprat, F. complicata Schellw, F. multiseptata Schellw. Ces calcaires représentent exactement l'horizon que j'ai décrit dans la Chine méridionale et que j'ai retrouvé dans toute l'Indo-Chine; mais au Japon, il est moins riche en espèces et ne contient pas les Dolionines ouraliennes que j'ai signalées (D. Aliciæ, D. Claudiæ Deprat): C'est l'horizon ouralien des Alpes carniques à F. multiseptata Schellwien.

De part et d'autre de ces calcaires, viennent de nouveaux calcaires blancs ou gris contenant en abondance : Neoschw. craticuli ferà forme type; un peu plus haut, stratigraphiquement, Verbeekina Verbeeki Gein, l'accompagne avec d'autres espèces encore à l'étude. Puis viennent des calcaires gris ou blanchâtres à Fusulina japonica Gumbel, Neoschwagerina Margaritæ Deprat (espèce indochinoise), V. Verbeeki Gein.

Un horizon stratigraphiquement plus élevé contient en ábondance boliolina lepida Schwager, seule ou avec F. japonica; cette espèce ne me paraît pas caractéristique d'un horizon déterminé et semble avoir une

extension verticale assez forte comme Verbeekina. Verbeeki.

J'ai recueilli ensuite dans un horizon de calcaire gris les Fusulines réseau alvéolaire formé de grosses poutrelles que j'ai décrites en Índo-Chine, dans les calcaires du Cammon; je signalerai d'abord un horizon à F. ambigua Deprat (forme indochinoise) seule, suivi de calcaires riches en F. exilis Schw., F. Margheritii Deprat, Schw. Douvillei Deprat (signalée par Yabe comme S. Verbeeki), avec N. globosa Yabe, et beaucoup d'autres formes.

Enfin, la série se termine par un horizon à Neosch. (Sumatrina) multiseptata Deprat, identique à l'espèce que j'ai signalée dans la même position stratigraphique au Cambodge et au Yun-nan dans le Permien supérieur. Pour résumer, la série des principaux horizons est la suivante :

Permien supérieur.

Permien supérieur.

Permien d. Doliolina lepida Schw., Fusulina japonica Gumb., V. Vermoyen et inférieur.

g. Neoschwagerina (Sumatrina) multiseptata Deprat, N. globosa Yabe, etc.

f. F. exilis Schw., F. Margheritii Deprat, S. Douvillei Deprat, N. globosa Yabe, etc.

e. F. ambigua Deprat.

d. Doliolina lepida Schw., Fusulina japonica Gumb., V. Verbeecki, etc.

c. Neoschw. Margaritæ Deprat, F. japonica Gumb., V. Verbeecki Gein, etc.

Ouralien, partie . b. N. crațiculifera Schw., etc.
superieure. c. F. teuiissima Schellw, F. Cayeuxi Deprat, F. multiseptata
Schellw, F. complicata, Schellw.

Ces horizons se succèdent exactement comme en Indo-Chine et dans la Chine méridionale ainsi que je l'ai établi (') pour ces régions. Il faut faire remarquer que les calcaires japonais sont plus pauvres en horizons et que chaque horizon paraît moins riche en genres et en espèces. De plus, tout le Carboniférien inférieur, moyen et tous les horizons inférieurs à Fusulina de l'Ouralien manquent ou sont métamorphiques au Japon. La série des calcaires à Fusulina ne commence donc qu'avec l'horizon ouralien à F. multiseptata. Je ferai remarquer comme particulièrement intéressants les faits suivants: présence au Japon de l'horizon des Alpes carniques à Fus. multiseptata dont j'ai montré la constance partout jusqu'à présent en Extrême-Orient; présence de plusieurs des horizons indochinois que j'ai récemment décrits : horizon à N. Margaritæ Deprat, à F. ambigua Deprat; découverte des couches à Sumatrina multiseptata Deprat au sommet de la sèrie, espèce identique à celle du Cambodge et placée au même horizon.

: Tout ceci est d'un grand intérêt et montre que les horizons à Fusulinidés ont la même valeur que les horizons à Nummulites, à Orthophragmines ou à Lépidocyclines.

GÉOLOGIE. — Sur les modifications apportées aux nappes provençales par les mouvements alpins. Note (2) de M. J. REPELIN, présentée par M. Pierre Termier.

De l'étude des vallées triasiques de la région provençale (vallée de l'Huveaune entre Saint-Zacharie et Roquevaire, vallée du Cauron, de Varages, etc.) se dégagent trois conclusions importantes: 1° les terrains oligocènes n'ont pas participé aux grands mouvements tectoniques provençaux; 2° les grandes lagunes oligocènes, après ces mouvements, ont occupé, entre autres territoires, les vallées où les érosions avaient entamé les dépôts secondaires jusqu'au Trias; 3° d'importants mouvements postérieurs ont

<sup>(1)</sup> J. Deprat, Études des Fusulinidés de Chine et d'Indo-Chine (1er Mémoire, p. 1-77, 9ipl.) et Études des Fusulinides d'Indo-Chine (2e Mémoire, 10pl.): Mémoires du Service géologique de l'Indo-Chine, 1912 et 1913.

<sup>(2)</sup> Présentée dans la séance du 12 janvier 1914.

souvent redressé ces dépôts jusqu'à la verticale ou les ont même renversés. Ces mouvements secondaires ont modifié les rapports relatifs des divers éléments des nappes et de leur substratum, en particulier dans les coupures d'érosion. C'est à ces mouvements qu'il faut attribuer le redressement des couches triasiques entre Auriol et Roquevaire. Les terrains oligocènes se montrent là disloqués ou redressés comme le Trias lui-même, alors que les lambeaux de recouvrement sont toujours dans une situation voisine de l'horizontale. Ces faits indiquent une sorte de compression des zones d'érosion entre les massifs qu'elles séparent.

Dans la région de Varages, on voit en certains points (entre Varages et La Verdière), le Trias recouvert en concordance par l'Oligocène et, en d'autres points, le Trias renversé sur l'Oligocène, comme au voisinage de Barjols. Les mouvements alpins ont donc modifié notablement les relations tectoniques dans les grandes vallées triasiques. C'est à un chevauchement d'âge alpin, le long d'une vallée d'érosion, ayant atteint le Trias, que je crois possible d'attribuer les relations si étranges du Crétacé et du Trias dans la vallée du Gapeau, entre Signes et Méounes. Comprimé entre deux massifs formés de Jurassique et de Crétacé, en strates peu inclinées, le Trias s'est redressé en plis très raides et s'est déversé en certains points sur les couches les plus élevées du massif septentrional (¹).

Il n'y aurait pas de nappes à proprement parler dans cette vallée. En tout cas, la nappe inférieure de M. Haug ne me semble pas pouvoir être admise, car le Crétacé supérieur ne s'enfonce pas sous les dolomies près de Signes et sa situation sur les dolomies est confirmée par l'apparition vers Méounes de bandes de Crétacé moyen (Turonien), de Crétacé inférieur (Urgonien, Hauterivien, Valanginien) et de calcaires blancs du Jurassique supérieur, dont la liaison avec les dolomies qui forment le massif septentrional, malgré les irrégularités du contact, est incontestable. Quant à la nappe moyenne de M. Haug, elle n'est, en réalité, que la base triasique de la série jurassique qui supporte les deux plateaux dolomitiques (voir feuille de Toulon) et qui se trouve masquée par le chevauchement des dolomies sur le Trias. La nappe supérieure n'a d'existence réelle que dans la partie située au nord de Mourrier d'Agnis. Elle représente la suite, à peine interrompue par les accidents de la vallée de Raby, du flanc normal du grand pli de la Sainte-Baume (nappe supérieure si l'on veut). Entre Signes et Chateauvieux, le Trias apparaît en un anticlinal pincé entre les deux massifs

<sup>(1)</sup> La découverte faite par M. Haug d'un pointement de roche basaltique au centre d'une voûte de calcaires triasiques, difficilement explicable dans l'hypothèse d'une fenêtre, vient à l'appui de l'âge miocène des chevauchements. Les basaltes d'Evenos sont en effet postérieurs à l'Oligocène de Bandol.

dolomitiques de l'Est et l'Ouest (voir feuille de Marseille) et déversé au Nord sur le Crétacé supérieur en transgression sur les dolomies.

Vers Riboux, il ne peut plus être question de nappe. On est véritablement dans la partie axiale d'un grand pli couché, avec une série normale très complète et régulière au Sud, une partie axiale formée d'une énorme masse d'Infra-Lias très peu incliné, enfin une série renversée jurassique et crétacée. Celle-ci ne comprend pas seulement, parmi ses termes jurassiques, les dolomies et les calcaires bathoniens comme le pense M. Haug (¹), mais des lames de Lias, de Bajocien, de Bathonien qui disparaissent momentanément vers l'Est et vers l'Ouest pour reparaître presque aussitôt. Vers l'Ouest de Riboux, la bande infraliasique et triasique (nappe moyenne de M. Haug) peut se suivre avec une épaisseur moindre jusqu'au ruisseau de Saint-Pons. Elle est constamment associée à la série jurassique normale et ne forme nullement une nappe indépendante.

Les tracés de la feuille de Marseille sont loin d'être exacts, comme il le croit, à l'Ouest de Cuges. On n'y voit pas le Bathonien décolle de son substratum naturel, mais la continuation des bandes de Lias, de Bajocien et de Bathonien des collines à l'Est de Cuges, que recouvrent, à l'Ouest et au Sud, en discordance mécanique, l'Hauterivien et l'Urgonien, qui arrivent ainsi à 300m du village. Il n'y a pas là de nouvelle nappe, et l'on peut suivre, malgré le chevauchement dont je viens de parler, les affleurements de la base de la nappe jusqu'au voisinage immédiat de la source de Saint-Pons. Ces affleurements sont masqués un instant à l'Ouest des Gypières par le débordement du Jurassique supérieur et de l'Infra-Crétacé sur le Jurassique moyen et inférieur et jusqu'à l'Infra-Lias. Le long de la route de la source de Saint-Pons au col de Cuges (tiers inférieur), la série renversée ne montre, par suite de l'étirement du Jurassique, que les calcaires marneux hauteriviens, qui forment une boucle enveloppant celle de l'Urgonien déjà décrite dans une précédente Note. C'est contre cette marnière synclinale redressée que l'on voit, aussitôt après la traversée des tufs de la source, les divers termes de la série normale, très étirée à la base, Infralias, Lias, Bajocien, Bathonien, etc.

Ainsi, la grande bande infra-liasique de Riboux (nappe moyenne de M. Haug) se poursuit jusqu'au fond du vallon de Saint-Pons. A peine interrompue par le manteau de tufs qui comble la petite dépression triangulaire au voisinage de la source, elle reparaît aussitôt après dans le grand ravin.

Il est donc certain que l'Infralias de Riboux est en continuité avec celui de Roqueforcade. Il n'y a pas de Jurassique renversé au Nord des moulins de Saint-Pons (2). Les plis secondaires qui accidentent la crête entre le Pic

<sup>(1)</sup> HAUG, Les nappes du versant méridional de la Sainte-Baume (Comptes rendus, 22 décembre 1913).

<sup>(2)</sup> HAUG, loc. cit. ant.

de Bartagne et les plateaux de Roqueforcade, synclinal sénonien, anticlinal ramenant le Sénonien sous le Jurassique, ainsi que les plis de la nappe infraliasique, sont probablement d'âge post-oligocène. Ils peuvent être assimilés à ceux de la région Signes-Méounes. Ils forment un faisceau important qui va s'ennoyer dans le fond du ravin et contre lequel la série crétacée renversée, aussi bien au Pic de Bartagne que près de l'affleurement triasique du fond du ravin, se redresse jusqu'à la verticale. Ces faits, et ceux que j'ai exposés dans ma précédente Note, montrent que la série de Roqueforcade fait partie de la grande nappe de la Sainte-Baume, dont les racines sont dans la région de Riboux.

La séance est levée à 4 heures et demie.

Ph. v. T.

## BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

## OUVRAGES REÇUS DANS LA SEANCE DU 19 JANVIER 1913.

Institut de France. Académie des Sciences. Éloge historique d'Henri Poincaré, Membre de l'Académie, par M. Gaston Darboux, Secrétaire perpétuel, lu dans la séance publique annuelle du 16 décembre 1913. Paris, Gauthier-Villars, 1913; 1 fasc. in-4°.

Étude du développement et de l'anatomie des « Pogonia malgaches », par M. LAURENT MORGAU. (Extr. de la Revue générale de Botanique; t. XXIV, 1912, p. 97.) Paris, 1912; 1 fasc. in-8°.

Étude anatomique des Orchidées à pseudobulbes des pays chauds et de quelques autres espèces tropicales de plantes à tubercules, par M. Laurent Moreau. (Extr. de la Resue générale de Botanique; t. XXV, 1913, p. 503.) Paris, 1913; 1 fasc. in-8°. Société Linnéenne de Bordeaux. Catalogue de la Bibliothèque; 1er et 2° fasci-

cules, 2º édition. Bordeaux, A. Saugnac et Cie, 1913; 1 vol. et 1 fașc. in-8º.

XLe Bulletin météorologique annuel du département des Pyrénées-Orientales; année 1911. Perpignan, imp. de Charles Latorbe, s. d.; 1 fasc. in-4°.

Nuova formola sul regime uniforme nelle condotte d'acqua a sezione circolare, per Luciano Conti. Rome, 1913; 1 fasc. in-4°.

Isla de Tenerife. Impresiones de viajes e investigaciones cientificas, por M. DE OSSUNA VAN DEN-HEEDE. Santa Cruz de Ténériffe, A.-J. Benitez, 1912; 1 fasc. in-8°.

The Abutilon moth, by F.-H. CHITTENDEN. (Bureau of Entomology; no 126.)

Washington, 1913; 1 fasc. in-8°.

•:

Nomenclature of the sapote and the sapodilla, by O.-F. Cook. (Contributions from the United States national Herbarium, t. XVI, partie 11.) Washington, 1913; I fasc. in-8°.

Die Haufensande, als besonderer Typus der Sandanhäufungen, von W.-A. Obrutschew; mit 3 Tafeln und 15 Figuren. Moscou, 1913; 1 fasc. in-8°.

Mémoires de la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève; t. XXXVII, fasc. 4, juillet et décembre 1913. Paris, G. Fischbacher; Genève, Georg et Cie, 1912; 1 vol. in-4°.

Digest of Comments on the pharmacopæia of the United States of America, and on the national Formulary for the calendar year ending december 31, 1911, by MURRAY GALT MOTTER and MARTIN-J. WILBERT. Washington, 1913; 1 vol. in-80.

Institut international d'Agriculture de Rome. Bulletin de Statistique agricole et commerciale; V° année, n° 1, janvier 1914. Rome, 1914; 1 fasc. in-8°.

R. Istituto d'Incoraggiamento di Napoli. Annali della Stazione sperimentale per la malattie del bestiame; it. I: 1911, 1912, 1913. Naples, 1913; 1 vol. in-8°.

Bulletin de la Société impériale des Naluralistes de Moscou; année 1912. Moscou, 1913; 1 vol. in-8°.

### ERRATA.

(Seance du 5 janvier 1914.)

Page 10, ligne 8 en remontant, supprimer le nom de M. Gouy, élu Membre non résident.

(Séance du 12 janvier 1914.)

Page 96, ligne 15, au lieu de Section de Mécanique, lire Section de Minéralogie.

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 26 JANVIER 1914.

PRÉSIDENCE DE M. P. APPELL.

# MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le MINISTRE DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE ET DES BEAUX-ARTS adresse ampliation du Décret qui porte approbation de l'élection que l'Académie a faite de M. Charles Richet pour occuper, dans la Section de Médecine et Chirurgie, la place vacante par le décès de M. Lucas-Championnière.

Il est donné lecture de ce Décret.

Sur l'invitation de M. le Président, M. Charles Richet prend place parmi ses confrères.

M. Pussux donne lecture d'une Notice sur M. R. Radau. Cette Notice sera imprimée dans le Recueil de l'Académie.

M. le Président annonce à l'Académie la mort de Sir David Gill, Correspondant pour la Section d'Astronomie, et donne la parole à M. B. BAILLAUD, qui lit la Notice suivante :

Sir David Gill, Correspondant de l'Académie depuis 1896, pour la Section d'Astronomie, est mort à Londres, samedi 24 janvier, à 8<sup>h</sup>30<sup>m</sup>, à l'âge de 70 ans. Né à Aberdeen (Écosse) le 12 juin 1843, il subit, dès l'âge de 20 ans, l'influence de l'illustre Clerk Maxwell, et s'occupa d'abord de physique et de la détermination précise de l'heure; Directeur de l'Observatoire privé de Dun Echt, il fit en 1874 sa célèbre expédition à l'île Maurice pour l'observation du passage de Vénus, et donna sa première détermination 8",77 de la parallaxe du Soleil d'après les observations de Junon.

C. R., 1914, 1et Semestre. (T. 158, N. 4.)

En 1877, une nouvelle expédition, à l'Ascension, donna 8",78 par des observations de Mars. Le 19 février 1879, Gill devint astronome de Sa Majesté, au Cap, où il resta jusqu'en 1907.

Son activité au Cap a donné, entre autres travaux: toute une série de catalogues méridiens de grande valeur; la description photographique du Ciel sud; des recherches de parallaxes stellaires; une nouvelle détermination de la parallaxe du Soleil par des observations d'Iris, Victoria et Sappho, dont un résultat, 8″,806, coïncide avec celui que Arthur R. Hinks a déduit, en 1909, des observations photographiques d'Eros; des déterminations de la masse de Jupiter et des éléments de ses anciens satellites; la géodésie de l'Afrique du Sud et l'amorce de l'arc de méridien traversant l'Afrique entière et devant s'étendre jusqu'au nord de l'Europe; des travaux d'astrophysique et la contribution de l'Observatoire du Cap à l'entreprise de la Carte photographique du Ciel.

Gill venait de terminer, il y a deux mois, la publication d'un magnifique ouvrage History and description of the Royal Observatory Cape of good hope, ouvrage qui n'est pas seulement le récit d'un siècle d'efforts, mais un monument rappelant, à 68 ans de distance, la description par W. Struve de l'Observatoire de Poulkovo. Sir David dit avoir puisé beaucoup dans ce dernier Ouvrage; tous ceux qui, dans l'avenir, auront à installer un observatoire, grand ou petit, devront connaître à fond la Description de l'Observatoire du Cap. Gill avait trouvé 8 personnes à l'Observatoire du Cap; à son départ, il en laissait 34.

Dans l'entreprise de la Carte du ciel, Sir David Gill eut un rôle des plus importants. Dès le début en 1887, on le trouve pleinement d'accord avec l'amiral Mouchez et les frères Henry. Il assista à toutes les réunions du Comité international permanent, sauf la seconde (1889); vice-président depuis 1891, il fut élu en 1909 Président d'honneur.

Sir David a aussi rendu de très grands services lors de la réunion de la Conférence des éphémérides en 1911. Dans la plupart des entreprises scientifiques internationales, il était l'un des délégués de la Grande-Bretagne; il a exercé partout une influence décisive, grâce à sa hauteur de vue, à son esprit net et clair, à son caractère conciliant.

Membre de la Société royale de Londres, Correspondant du Bureau des Longitudes, Gill avait reçu la médaille Bruce et deux fois la médaille d'or de la Société royale astronomique dont il était Foreign Secretary.

La science mondiale perd en lui un de ses représentants les plus illustres; la France un de ses plus dévoués amis. ASTRONOMIE. — Sur la détermination du coefficient thermométrique des vis de micromètre. Note de M. G. BIGOURDAN.

Les variations de température changent la distance focale de l'objectif d'une lunette, la longueur de son tube et celle du pas de la vis du micrometre; par la, elle agit d'une manière complexe pour modifier la valeur angulaire d'un tour de cette vis.

D'ordinaire, c'est par des observations directes sur le ciel qu'on détermine le coefficient thermométrique des vis de micrometre, c'est-à-dire la variation angulaire de 1 tour correspondant à une variation de température de 1°.

Pour l'équatorial, un des moyens les plus sûrs pour obtenir la vraie valeur de ce coefficient est de mesurer avec la vis la différence de déclinaison de deux étoiles voisines du pôle et convenablement éloignées l'une de l'autre en déclinaison; ces étoiles étant faciles à observer en hiver comme en été, c'est-à-dire à des températures assez différentes, on compare les résultats, après avoir tenu compte de la précession, de la nutation et de l'aberration.

L'incertitude que présente cette méthode tient surtout aux écarts de la mise au foyer, que que soin d'ailleurs qu'on apporte à celle-ci, quand on la réalise directement sur le ciel : avec des lunettes de 5<sup>m</sup> à 6<sup>m</sup> de distance focale, il n'est pas rare de trouver, dans les lectures de mise au foyer, des nombres différant de r<sup>min</sup> et même davantage, quoique la température soit sensiblement la même.

Tout ce qui peut servir à mieux déterminer rapidement le foyer aidera donc à trouver le coefficient thermometrique avec plus de précision : c'est ce que permet l'ingénieuse méthode que vient d'imaginer M. Lippmann (') pour régler une lunette en autocollimation, et au moyen de laquelle la même incértitude sur la misé au foyer est de l'ordre du micron pour des objectifs ordinaires de 2<sup>m</sup> de distance focale.

Alors la manière de procéder pour déterminer le coefficient thermomé-

<sup>(°)</sup> G. Lippman, Méthode pour le réglage d'une lunette en autocollimation (Comptes rendus, t. 158, 12 janvier 1914, p. 88-90). Certains procédés [de laboratoire permettralent d'obtenir la distance focale avec plus de précision que les déterminations directes sur le ciel; mais elles sont assez difficilement applicables dans les conditions même où l'instrument est employé aux observations célestes.

trique d'une vis de micromètre comportera les deux opérations suivantes : 1° Mesure de la valeur linéaire du tour et du coefficient de dilatation de la vis seule.

2° Mesure de la variation de la distance focale de l'objectif avec la température, l'objectif étant toujours monté de la même manière sur le même tube, et les variations de la distance focale étant repérées sur ce tube.

En joignant à cela une mesure approximative de la même distance focale à une température connue, on aura le moyen de calculer le coefficient thermométrique.

Enfin, si l'on détermine exactement la longueur même de la distance focale à une température connue, on pourra conclure, en outre, la valeur angulaire elle-même du tour de vis.

# THÉORIE DES NOMBRES. — Sur quelques fonctions numériques remarquables. Note de M. G. Humbert.

1. Dans des recherches publiées ces dernières années, soit aux Comptes rendus, soit au Journal de Mathématiques, j'ai eu l'occasion de développer la méthode par laquelle Hermite a retrouvé certaines des formules de Kronecker relatives aux classes de formes quadratiques, binaires et positives, et j'ai pu faire connaître ainsi beaucoup de résultats nouveaux. Malheureusement, et c'est l'inconvénient de la méthode, ces résultats se présentent isolément, sans lien entre eux, et la démonstration de chacun exige un effort spécial. L'introduction d'un paramètre (Comptes rendus, 21 février 1910), en permettant de déduire d'une même formule plusieurs des formules connues antérieurement, attênue l'inconvénient signalé, mais sans le faire entièrement disparaître.

Je me propose de montrer aujourd'hui comment les propriétés de certaines fonctions numériques nouvelles apportent, dans ces questions, plus d'ordre et de clarté, en même temps qu'un degré très supérieur de généralité: on verra ainsi un grand nombre de résultats connus ou inconnus se grouper autour de quelques formules.

2. Les fonctions numériques à considérer sont définies par des séries de Fourier analogues à celles qui donnent les quotients, deux à deux, des fonctions thêta d'une variable; seulement, au lieu d'être, comme ces quotients, des fonctions méromorphes, elles sont holomorphes dans tout le plan.

Posons, par exemple,

(1) 
$$\psi_1(x) = 4 \sum_{h=0}^{\infty} \frac{q^{\frac{1}{4}(2h+1)(2h+3)}}{1 - q^{2h+1}} \sin(2h+1)x.$$

On reconnaît aisément que la série second membre converge absolument pour toute valeur de x, pourvu qu'en posant comme d'ordinaire  $q = e^{i\pi\tau}$ , la constante  $\tau$  ait sa partie imaginaire positive.

D'autre part, on a

(2) 
$$\begin{cases} \psi_1(x+\pi) = \psi_1(x), \\ \psi_1(x+\pi\tau) = \psi_1(x) + 2i q^{-\frac{1}{4}} e^{-ix} \Theta_1(x), \end{cases}$$

les notations étant celles de mes travaux précédents ('). De même, si l'on pose

(3) 
$$\psi(x) = 4 \sum_{h=0}^{\infty} \frac{q^{\frac{1}{k}(2h+1)(2h+3)}}{1+q^{2h+1}} (-1)^h \sin(2h+1)x,$$

on trouvera

(4) 
$$\psi(x+\pi) = -\psi(x), \quad \psi(x+\pi\tau) = -\psi(x) + 2iq^{-\frac{1}{4}}e^{-ix}\Theta(x).$$

Inversement, les fonctions entières qui vérifient (2), d'une part, et (4), d'autre part, coıncident respectivement avec  $\psi_1(x)$  et  $\psi(x)$ .

On peut encore écrire

(5) 
$$\begin{cases} \psi_1(x) = 4 \sum_{n=0}^{\infty} q^{n + \frac{3}{4}} \sum_{4n+3} \sin dx, \\ \psi(x) = 4 \sum_{n=0}^{\infty} q^{n + \frac{3}{4}} (-1)^n \sum_{4n+3} \sin dx, \end{cases}$$

les sommes  $\sum_{4n+3}$  portant sur les diviseurs, d, de 4n+3, in férieurs à  $\sqrt{4n+3}$ . Il convient d'observer que si ces sommes portaient sur tous les diviseurs de

$$(1) \ \Theta_{1}(x) = \sum_{-\infty}^{+\infty} q^{m^{2}} e^{2mix}; \qquad \Theta(x) = \sum_{-\infty}^{+\infty} (-1)^{m} q^{m^{2}} e^{2mix};$$

$$H_{1}(x) = \sum_{-\infty}^{+\infty} q^{\frac{(2m+1)^{2}}{4}} e^{(2m+1)ix}; \qquad H(x) = \frac{1}{i} \sum_{-\infty}^{+\infty} (-1)^{m} q^{\frac{(2m+1)^{2}}{4}} e^{(2m+1)ix};$$

$$\theta_{1} = \Theta_{1}(0); \qquad \theta = \Theta(0); \qquad \eta_{1} = H_{1}(0); \qquad H'(0) = \eta_{1}\theta_{1}\theta.$$

4n + 3, les seconds membres des formules (5) ne convergeraient plus pour toute valeur de x.

On pourrait encore introduire les fonctions qu'on obtient en remplaçant x par  $x + \frac{\pi}{2}$  dans  $\psi_i$  et dans  $\psi_i$ ; il sera inutile de les désigner par une lettre spéciale. Observons aussi que  $\psi_i$  se déduit de  $\psi_i$  à un facteur constant près, par le changement de q en  $qe^{\pi i}$ , c'est-à-dire de  $\tau$  en  $\tau + r$ .

3. Une importante propriété de la fonction  $\psi(x)$  est d'être (au signe près) le terme indépendant de y dans le développement en série de Fourier de  $\eta_1 \theta H_1(y+x) H(y) : \Theta_1(y)$ , regardée comme fonction de y; le développement complet est le suivant :

(6) 
$$\eta_1 \theta \frac{H_1(y+x)H(y)}{\Theta_1(y)}$$
  
=  $-\psi(x)\Theta(y+x) + 4\Theta(x)\sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n q^{n+\frac{3}{4}} \sum_{4n+3} \sin\left(\frac{d_1+d}{2}y+dx\right),$ 

 $\sum_{4n+3}$  s'étendant aux décompositions en facteurs (positifs)  $4n+3=dd_1$ , avec  $d < d_1$ . Le développement est valable quel que soit x; mais le point y doit rester compris dans une bande limitée par deux droites parallèles, symétriques par rapport à l'origine, et dont l'une joint les points  $\frac{\pi\tau}{2}$  et  $\frac{\pi\tau}{2} + \pi$ .

Cette formule donne lieu à de nombreuses conséquences :

Faisons d'abord, dans (6),  $y = \frac{\pi}{2}$ ; le premier membre devient  $-\eta_1^2 H(x)$ ; au second membre, le coefficient de  $\Theta(x)$  est  $-\psi_1(x)$ , d'où la relation

(7) 
$$\psi(x) \Theta_1(x) + \psi_1(x) \Theta(x) = \eta_1^2 H(x).$$

Par des considérations analogues, si nous introduisons une nouvelle fonction entière,  $\zeta(x)$ , définie par

$$\zeta(x) = \mathbf{1} + 4\sum_{n=1}^{\infty} q^{2n} \sum_{n=1}^{\infty} (-\mathbf{1})^{\frac{\delta+\delta_1-1}{2}} \cos 2 \, \delta x,$$

 $\sum_{2n}$  portant sur les décompositions en facteurs  $2n = \delta \delta_1$ , avec  $\delta < \delta_1$  et  $\delta$ ,  $\delta_1$  de parités différentes, nous trouverons

$$\zeta(x+\pi) = \zeta(x), \qquad \zeta(x+\pi\tau) = -\zeta(x) + 2iq^{-\frac{1}{4}}e^{-ix}H(x)$$

$$\zeta\Theta - \psi H = \theta^2 \Theta_1, \qquad \zeta\Theta_1 + \psi_1 H = \theta_1^2 \Theta_1,$$

formules analogues à (7).

Les valeurs que prennent  $\psi_i$ ,  $\psi$ ,  $\zeta$  pour  $x = \frac{\pi}{2}$  sont :

$$\psi_{1}\left(\frac{\pi}{2}\right) = 4\sum_{n=0}^{\infty} q^{n+\frac{3}{4}} \sum_{n=0}^{d-1} (-1)^{\frac{d-1}{2}},$$

$$\psi\left(\frac{\pi}{2}\right) = 4\sum_{n=0}^{\infty} q^{n+\frac{3}{4}} (-1)^{n} \sum_{n=0}^{d-1} (-1)^{\frac{d-1}{2}},$$

les sommes  $\Sigma(-1)^{\frac{d-1}{2}}$  s'étendant aux diviseurs d de 4n+3 inférieurs à  $\sqrt{4N+3}$ ; et

$$\zeta\left(\frac{\pi}{2}\right) = 1 + 4\sum_{n=1}^{\infty} q^{2n} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{\frac{\hat{o}_1 - \hat{o}_{n-1}}{2}},$$

le dernier  $\Sigma$  portant sur les décompositions  $2n = \delta \delta_1$  ci-dessus indiquées.

On reconnaît que  $\psi_1\left(\frac{\pi}{2}\right)$ ,  $\psi\left(\frac{\pi}{2}\right)$ ,  $\zeta\left(\frac{\pi}{2}\right)$  sont respectivement les quantités rencontrées par Hermite (*Comptes rendus*, t. 55; *Journal de Liouville*, 2e série, t. IX, p. 145; *OEuvres*, t. II, p. 245-246) et qu'il désigne par A, B, C. Faisant  $x = \frac{\pi}{2}$  dans (6), (8), (9), on trouve les relations d'Hermite:

(9) 
$$A\theta_1 + B\theta = \eta_1^3$$
,  $C\theta_1 - B\eta_1 = \theta^3$ ,  $C\theta + A\eta_1 = \theta_1^3$ .

4. Égalons maintenant les coefficients de  $q^{2M+\frac{3}{4}}$  dans les deux membres de (7), nous arrivons aisément au résultat suivant :

Décomposons un entier donné, 8M + 3, en trois carrés

(10) 
$$8M + 3 = (2k+1)^2 + (2k'+1)^2 + (2k''+1)^2 \qquad (k, k', k'' \ge 0);$$

de toutes les façons possibles, en tenant compte de l'ordre des carrés, considérons d'autre part les décompositions

on a la formule, où f(x) désigne une fonction paire de x, d'ailleurs quelconque,

(12) 
$$\Sigma f(2h+1) = \Sigma (-1)^{\frac{d-1}{2}} f(d+2h),$$

les sommes, premier et second membres, s'étendant respectivement aux décompositions (10) et (11).

Pour f=1, la formule revient à celle qu'Hermite a déduite (Journal de Crelle, t. 100) de  $A\theta_1 + B\theta = \eta_1^3$ ; le résultat d'Hermite se présente donc ainsi comme un cas particulier d'une relation bien plus générale. D'ailleurs, l'égalité (12) est une de celles que j'ai transformées récemment (Comptes rendus, 22 décembre 1913) par l'introduction des réduites principales indéfinies de déterminant 8M + 3 (n° 4).

Les égalités (8) donnent lieu de même à la suivante, où f(x) est une fonction paire quelconque,

(13) 
$$(-1)^{N} \sum f(x) = 4 \sum (-1)^{k} (-1)^{\frac{d_{1}-d_{2}}{k}} f\left(\frac{d+k}{2}\right).$$

La première somme s'étend aux décompositions

(14) 
$$N = \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 \qquad (\alpha, \beta, \gamma \geq 0),$$

la seconde aux décompositions

$$4N = k^2 + dd_1$$
, avec  $k \ge 0$ ,  $d, d_1 > 0$ ;  $d < d_1$ ;  $d_1 - d = 2 \pmod{4}$ ;

N désigne un entier positif quelconque, non carré.

Pour f = 1, on retrouve, sous une forme plus simple, la relation déduite par Hermite (loc. cit.) de  $C\theta_1 - B\eta_4 = \theta^3$ ; enfin le second membre de (13) se transforme aisément par l'introduction des réduites principales indéfinies de déterminant 4N.

5. Il faut observer ici que Liouville a donné plusieurs formules du même genre que (13); mais, dans leurs seconds membres, les diviseurs analogues à d ou à  $d_1$  jouent le même rôle, tandis que, dans (13), d est un diviseur de  $4N - k^2$  inférieur à son conjugué  $d_1$  et qu'il n'y a pas symétrie par rapport à d et  $d_1$ .

Par exemple, Liouville indique, d'ailleurs sans démonstration, cette relation [f(x)] fonction paire quelconque :

(15) 
$$\Sigma(-1)^{\beta} f(x) = 4 \Sigma(-1)^{\rho+h} f(2d+h),$$

la première somme portant sur les décompositions (14), et la seconde sur les décompositions

$$N = h^2 + d(2\rho + 1) \qquad (h \geq 0, d \geq 1, \rho \geq 0).$$

N est supposé non carré.

On voit qu'au second membre de (15), tous les diviseurs d, à conjugué impair, de N— $h^2$  jouent le même rôle : ce fait avertit que la démonstration de la formule de Liouville doit être cherchée, non dans des relations où figureraient  $\psi$ ,  $\psi$ <sub>1</sub>,  $\zeta$ , mais dans celles où interviennent les fonctions thêta ordinaires. On la trouve, en effet, en partant du développement trigonométrique classique de  $\theta\theta$ <sub>1</sub> $\Theta$ <sub>1</sub>(x):  $\Theta(x)$ , chassant le dénominateur  $\Theta(x)$ , et égalant les coefficients de  $q^N$  dans les deux membres.

C'est donc à juste titre qu'en introduisant les quantités numériques A, B, C, Hermite insistait sur ce fait que ce sont seulement des parties de fonction, voulant dire par là que les diviseurs d'un entier y figurent différemment selon qu'ils sont inférieurs ou supérieurs à la racine carrée de l'entier.

6. Revenons à l'équation (6) pour y faire  $y = \frac{\pi}{2} - x$ ; nous trouvons

(16) 
$$\theta_1 \frac{\psi(x)}{\Theta(x)} = 4 \sum_{n=0}^{\infty} q^{n+\frac{3}{4}} \sum_{4,n+3} \sin \frac{d_4 - d}{2} x;$$

chassant  $\Theta(x)$  et égalant dans les deux membres les coefficients de  $q^{N+\frac{3}{4}}$ , nous obtenons la formule

$$(-1)^{N} \Sigma (-1)^{h} f(2d) = \Sigma (-1)^{h} f(d_{1} - d + 4h),$$

où f est une fonction *impaire* quelconque, et où les  $\Sigma$  s'étendent aux décompositions  $4N + 3 = 4h^2 + dd_1$ , avec  $h \geq 0$ ,  $d, d_1 > 0$ , et  $d < d_1$ . On en conclut cette autre :

$$\Sigma(-1)^{\frac{b}{2}} \{ (-1)^{N} f[2\overline{b} - (a+c)] - f(2c) \} = 0,$$

la somme s'étendant aux réduites principales indéfinies (a, b, c) de déterminant 4N+3, pour lesquelles a+c>0, et  $\overline{b}$  désignant la valeur absolue de b.

Si maintenant, dans les deux membres de (6), on suppose y très petit, et si l'on égale les coefficients des termes en y', on a

$$\eta_1^2 \theta^2 H_1(x) = -\psi(x) \Theta'(x) + 2\Theta(x) \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n q^{n+\frac{3}{4}} \sum_{4n+3} (d_1+d) \cos dx.$$

Égalant les coefficients de  $q^{\frac{N+\frac{3}{4}}}$  aux deux membres, nous voyons s'introduire, dans le premier, les décompositions d'un entier en sommes de cinq carrés, et nous trouvons la relation

(17) 
$$\Sigma f(2k+1) = 2\Sigma (d_1 + d - 4h) f(d+2h);$$
C. R., 1914, 1° Semestre. (T. 158, N° 4.) 29

f(x) y désigne une fonction paire quelconque; la première somme s'étend aux décompositions

$$4N + 3 = (2k + 1)^2 + (2k' + 1)^2 + (2k'' + 1)^2 + 4l^2 + 4l'^2 \qquad (k, k', k'', l, l' \le 0)$$

et la seconde aux décompositions

$$4N + 3 = 4h^2 + dd_1$$
,  $h \ge 0$ ,  $d, d_1 > 0$ ,  $d < d_1$ 

Pour  $f = \tau$ , la formule ( $\tau$ 7) se déduit aisément du théorème classique sur le nombre des décompositions d'un entier en sommes de quatre carrés. Enfin, on peut observer que le second membre de ( $\tau$ 7) s'écrit

$$\Sigma(2\overline{b}+a-c)f(\overline{b}-a)$$
,

 $\Sigma$  portant sur les réduites principales indéfinies (a, b, c), de déterminant 4N + 3, avec a + c > 0.

Les formules (12) et (17) donnent ainsi des relations qui semblent assez cachées entre les décompositions d'un entier 4N+3 en sommes de trois ou cinq carrés et les coefficients des réduites principales *indéfinies* qui ont cet entier pour déterminant; malgré certaines apparences, leur démonstration directe ne paraît pas sans difficultés.

Dans une autre Communication, sera indiquée la liaison entre nos fonctions numériques et les formes quadratiques binaires définies.

PHYSIQUE. — Contribution à la réalisation de champs magnétiques élevés. Concentration des ampères-tours dans un très petit volume. Note de MM. H. DESLANDRES et A. PEROT.

Le problème de l'accroissement des champs magnétiques réalisés dans le laboratoire préoccupe actuellement tous les physiciens. Il intéresse aussi vivement les astronomes, surtout depuis la découverte par Hale d'un champ magnétique notable dans les taches et les couches basses du Soleil. C'est la reconnaissance d'un effet Zeeman dans la lumière solaire qui a donné ce beau résultat (¹), et à l'Observatoire du mont Wilson où il a été obtenu, on étudie avec soin l'action du champ magnétique sur les spectres de lignes. A Meudon, dans les périodes de mauvais temps, qui sont fré-

<sup>(1)</sup> En 1911, par une autre méthode, Deslandres a montré que les couches hautes solaires étaient le siège d'un champ magnétique général, mais beaucoup plus faible.

quentes, nous avons observé au même point de vue l'autre classe de spectres, les spectres de bandes, dont l'un de nous a fait une étude générale, et qui d'ailleurs se retrouvent aussi dans les corps célestes. Or, les spectres de bandes, en général, ne sont modifiés que par des champs très puissants, et nous avons été conduits naturellement à rechercher les moyens les meilleurs d'augmenter les champs actuels de nos laboratoires.

Nous avons fait d'abord quelques essais dans une voie nouvelle avec les moyens simples dont disposent tous les laboratoires, et comme ces essais étaient encourageants, nous les avons repris sur une échelle plus grande, et avec des machines plus fortes, empruntées au dehors, tout en restant dans les limites imposées par un faible budget. Nous avons pu réaliser ainsi des champs supérieurs à tous ceux obtenus jusqu'ici dans un petit volume de dimensions déterminées (¹). Le premier résultat est par lui-même intéressant, et il a l'avantage de fournir des indications précieuses pour la réalisation de champs magnétiques encore plus grands.

Les champs magnétiques les plus élevés obtenus jusqu'ici ont été réalisés avec des électro-aimants, c'est-à-dire avec des noyaux de fer doux, terminés en cônes qui se font face, et entourés chacun par une bobine électrique. L'effet maximum s'observe entre les extrémités tronconiques; et, souvent, ces extrémités sont des cercles de 3<sup>mm</sup> de diamètre séparés par un intervalle de 2mm environ; c'est le plus petit volume dans lequel on puisse placer facilement une étincelle électrique ordinaire, et nous l'avons adopté aussi pour nos expériences. On fait passer dans les bobines un courant aussi intense que possible; mais on est limité d'un côté par l'échauffement de ces bobines et de l'autre par la saturation du fer. Cependant, dans ces dernières années, des progrès notables ont été réalisés par du Bois et surtout par Weiss. Le champ maximum de l'électro de Ruhmkorff qui, dans le petit volume de 3<sup>mm</sup> sur 2<sup>mm</sup>, était environ de 25000 gauss, a été porté à 30000, puis à 40000, grâce à une circulation d'eau autour des bobines. Récemment, en faisant passer l'eau à l'intérieur du fil conducteur, Weiss a pu atteindre 200 ampères, et obtenir 47570 gauss avec 200 000 ampères-tours et 22 kilowatts.

Pour aller plus loin, sans augmenter les dimensions, il faut ou employer un corps plus magnétique que le fer, le ferro-cobalt, comme l'a fait Weiss en 1913, ou augmenter largement l'intensité du courant électrique. Quelques-uns même (Perrin, Fabry) ont proposé de supprimer le fer et de

<sup>(1)</sup> Nous avons été aidés utilement dans ces recherches par MM. Burson et Pasteur.

recourir au courant seul, dont la densité doit alors être extrêmement élevée.

Nous avons cherché, tout en gardant le fer, à accroître le courant et à avoir le plus grand nombre d'ampères-tours (produit du nombre de tours par le nombre d'ampères) dans un petit volume. Mais il faut enlever immédiatement la chaleur énorme qui est dégagée, et c'est là surtout que réside

la difficulté du problème.

L'eau, employée comme réfrigérant par nos devanciers, ne permet pas les basses températures et a été écartée. D'autre part, l'air liquide offre des phénomènes de caléfaction qui sont gênants. Nous avons essayé avec soin un courant de pétrole ordinaire refroidi au-dessous de oo; le pétrole assure l'isolement entre les conducteurs de cuivre, et offre une capacité encore assez grande pour la chaleur. Quant aux conducteurs, ils ont la section qui donne une grande surface de refroidissement; ce sont des rubans de cuivre larges et minces dont l'épaisseur varie de 4 de millimètre.

Nos premiers essais ont été faits simplement avec quelques centimètres de ces conducteurs, un transformateur alternatif de 4 kilowatts, et du pétrole refroidi de - 15° à - 25° par un mélange réfrigérant, et placé à une certaine hauteur. La vitesse de chute assurait autour du conducteur un courant de pétrole de 2<sup>m</sup> à 4<sup>m</sup> par seconde. Or, avec des conducteurs de 2 et de 1 de millimètre, nous avons pu, dans ces conditions, avoir dans le conducteur des courants de 1500 ampères et de 1800 ampères par millimètre carré de section (1). Le résultat est supérieur à celui de Kamerlingh Onnes, qui, avec l'air liquide, a pu atteindre 1200 ampères au millimètre carré.

La conclusion immédiate de ces essais est que le pétrole refroidi peut servir à augmenter fortement les densités de courant et les champs magnétiques réalisés jusqu'ici. Mais, pour faire l'expérience, il faut avoir de grandes machines qui coûtent plusieurs dizaines de mille francs, et nous avons été arrêtés pendant quelque temps. Heureusement, M. d'Arsonval est venu à notre secours et nous a prêté aimablement une machine frigorifique à ammoniaque, construite spécialement sur un petit modèle pour son laboratoire, facile à conduire, qui, en quelques heures, abaisse à — 30° le volume de pétrole de son réservoir, soit 1 mètre cube. Nous lui adressons

<sup>(1)</sup> L'expérience a été reprise avec des conducteurs plus larges et les deux grandes machines dont il sera question plus loin. Les intensités limites ont été à peu près les mêmes. Il est certain d'ailleurs qu'avec des vitesses de courant plus grandes et une température plus basse du pétrole, il sera possible d'aller encore plus loin.

nos très vifs remerciments. Quant à l'énergie nécessaire, nous l'avons prise à la distribution électrique de l'Ouest-Lumière, dont les fils transportent 100 kilowatts, et nous avons loué simplement pendant quelques mois un grand moteur alternatif et une dynamo, de 60 kilowatts à 75 kilowatts, qui donne un courant continu de 1200 ampères, susceptible d'être porté pendant quelques minutes à 2000 ampères. Le courant de pétrole refroidi était envoyé dans l'appareil par une pompe centrifuge de 1 kilowatt, et la vitesse du courant dans le voisinage du conducteur a pu, dans certains cas, être portée à 3<sup>m</sup> par seconde. Enfin, le pétrole qui nous a été aimablement prêté par la Société industrielle des pétroles, est un pétrole homogène, de densité 0,815, qui s'épaissit à — 70°, et dont le point éclair est à 43°,5.

Un calcul simple montre que l'énergie disponible ne permet pas d'avoir un champ magnétique élevé avec le courant électrique seul; aussi, tout en augmentant surtout le courant, nous avons conservé l'appoint du fer, et nous avons fait ainsi des essais variés. Nous décrirons seulement les deux

principaux:

1º Nous avons cherché d'abord à augmenter le champ des électroaimants ordinaires, en ajoutant simplement autour de leurs pièces polaires de nombreux ampères-tours alimentés par la grande dynamo, avec refroidissement par le pétrole. Ces ampères-tours s'ajoutent à ceux de l'enroulement ordinaire, et l'électro est excité simultanément par deux courants distincts.

2°. Puis nous avons construit un électro-aimant d'un type tout différent, d'un volume et d'un poids relativement beaucoup plus faibles, spécialement disposé pour recevoir nos conducteurs et le courant de pétrole; il est

excité seulement par le courant de la grande dynamo.

Le caractère principal de ces deux appareils est la concentration des ampères-tours nouveaux dans un petit volume, dans un volume qui est beaucoup plus petit que celui de tous les électro-aimants antérieurs. C'est cette concentration qui assure en grande partie l'élévation du champ magnétique (¹), lequel est mesuré de la façon suivante : Dans l'entrefer de 3<sup>mm</sup> sur 2<sup>mm</sup>, on place une étincelle de zinc, dont le spectre est photographié dans le bleu; l'écart des divisions Zeeman avec les trois raies bleues du zinc (λ 4680, 4722, 4811) donne l'intensité du champ qui est ainsi enregistrée sur la plaque.

Première expérience. - Les figures 1 et 2 représentent en vraie gran-

<sup>(1)</sup> Cette concentration peut avoir beaucoup d'autres applications.

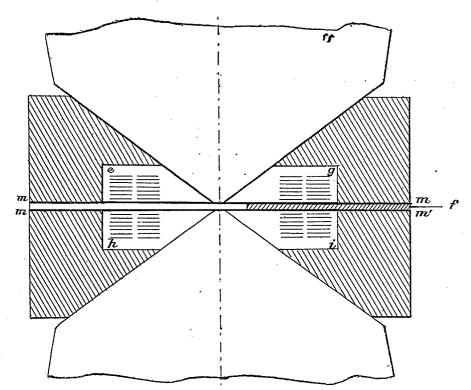


Fig. 1 (en vraie grandeur). — Coupe suivant AB, et suivant l'axe de l'électro-aimant.

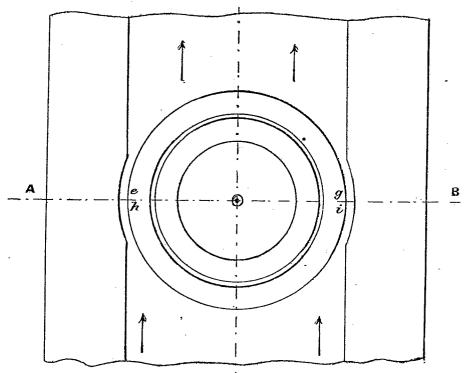


Fig. 2 (en vraie grandeur). — Plan d'une demi-boite en fibre, de l'un des cônes polaires et des spires, le plan étant perpendiculaire à l'axe de l'électro-aimant.

deur la partie principale de l'appareil ('). On apercoit les deux cônes polaires en fer qui se font face à 2<sup>mm</sup> et qui appartiennent à un électro Weiss ordinaire, à circulation d'eau seulement extérieure et donc d'un type déjà ancien. Le noyau de fer, qui a 92<sup>mm</sup> de diamètre, est entouré par les grosses bobines du diamètre de 30<sup>cm</sup>, et d'une longueur totale de 18<sup>cm</sup> (non représentées), qui, avec le courant normal de 12,5 ampères, fournissent 30000 ampères-tours logés dans un volume de 12,700 centimètres cubes.

Or les deux cônes polaires ont été entourés chacun par une petite bobine nouvelle (eg ou hi), qui est portée par une demi-boîte en fibre et qui comprend deux séries de sept spires en cuivre rouge (section  $6^{mm}$  sur  $0^{mm}$ ,4). Le courant de pétrole arrive aux spires latéralement, lorsque les deux demi-boîtes, fermées par deux lamelles de mica m, m' que sépare une lame de fibre f, sont serrées l'une contre l'autre. Plusieurs rainures sont ménagées dans la lame f pour recevoir les électrodes de zinc.

Il a été possible d'envoyer avec la grande dynamo, pendant plusieurs minutes, dans les 28 spires (eg, ih) des petites bobines, un courant de 1100 ampères. Le nombre des ampères-tours correspondants est alors de 30800 et dans le très petit volume de 29 centimètres cubes; la concentration des ampères-tours est, comme on le voit, énormément plus forte que dans les grosses bobines. En même temps, on a fait passer, dans ces grosses bobines, un courant de 24 ampères (²) et le champ magnétique s'est élevé à 51500 gauss; c'est le plus grand réalisé avec le fer sans cobalt dans le petit espace de 3mm sur 2mm, 1; dans les mêmes conditions, l'électro Weiss le plus grand a donné 47570 gauss.

Lorsque le courant de 24 ampères est envoyé dans les grosses bobines seules, le champ est de 41000 gauss; il y a donc, par l'adjonction des petites bobines, un gain de 10500 gauss, formé en grande partie par le

<sup>(1)</sup> Les figures 1 et 2 se rapportent à la première expérience; elles donnent l'entreser (et les pièces voisines de cet entreser) d'un électro-aimant Weiss, du modèle moyen, dont les noyaux mobiles en ser ont 92<sup>mm</sup> de diamètre. La plus grande partie de l'électro et des noyaux, et les grosses bobines ne sont pas représentées. Les figures montrent les cônes polaires en ser, et les deux demi-boîtes en sibre, sixées à ces cônes, et bien distinguées des autres parties par des hachures. Chaque demi-boîte contient deux groupes de 7 spires en cuivre rouge, marquées e g h i, qui sont traversées par le courant de la grande dynamo (1100 ampères). Les spires ont 6<sup>mm</sup> de large, 0<sup>mm</sup>, 4 d'épaisseur et sont séparées par une épaisseur de pétrole de 0<sup>mm</sup>, 6. Les deux demi-boîtes sont fermées chacune par une lamelle de mica m m' de 0<sup>mm</sup>, 2, que sépare une lame de sibre marquée f. Lorsqu'elles sont pressées l'une contre l'autre, le courant de pétrole passe dans la direction des slèches. L'entreser, qui contient l'étincelle de zinc (non représentée), est de 2<sup>mm</sup>.

<sup>(2)</sup> On a pu faire passer dans les grosses bobines ordinaires de l'électro, et pendant quelques minutes seulement, un courant double du courant normal. Avec les petites bobines nouvelles, la durée du courant de 1100 ampères est limitée seulement par la quantité de pétrole refroidi.

champ magnétique du grand courant, qui est de 7800 gauss. Mais, si l'électro-aimant Weiss avait été du dernier modèle et de dimensions plus grandes ('), et si la dynamo avait été assez forte pour donner le courant de 1500 ampères que les petites bobines peuvent supporter, le champ magnétique aurait pu vraisemblablement atteindre 60000 gauss. Le remplacement du fer par le ferro-cobalt assurerait encore un gain nouveau.

Deuxième expérience. — L'électro-aimant (2) construit spécialement est constitué par un cylindre de fer doux, fourni gracieusement par la Société de Châtillon-Commentry et Neuves-Maisons, de 105mm de hauteur et 220mm de diamètre (fig. 3 et 4); ce cylindre, séparé en deux parties par un plan parallèle à ses bases, est percé suivant son axe d'un trou cylindrique de 20mm de diamètre, et l'on a ménagé à l'intérieur une cavité cylindrique destinée à loger la spirale que parcourt le courant; un tube de cuivre ferme la cavité à l'intérieur, de sorte que l'ensemble se présente sous la forme d'un cylindre plein, percé suivant son axe. Le conducteur en cuivre rouge egih, de omm, 3 d'épaisseur et de 20 mm de largeur, est enroulé sur lui-même comme un ressort de pendule et maintenu par des cales en fibre rouge. La cavité creusée dans le bloc de fer laisse de part et d'autre de la spirale un jeu de 10mm; les deux bases du cylindre sont percées d'un grand nombre de trous, mettant la chambre en communication de part et d'autre de la spirale avec deux collecteurs en bronze, dans l'un desquels le pétrole est resoulé par la pompe : le liquide traverse ainsi la spirale dans le sens de son axe et sort par le deuxième collecteur.

Les pièces polaires mobiles a, b, c, d pénètrent à frottement doux dans le tube central, et leur cône est prolongé par la paroi de la cavité; la résistance d'un semblable système est presque réduite à celle de l'entrefer et des pièces coniques; la seule difficulté est d'éviter les fuites magnétiques, et l'appareil que nous présentons à l'Académie en offre certainement d'importantes. Le déflagrateur est porté par une des pièces polaires, et la lumière, reçue sur un miroir n placé à  $45^{\circ}$  de l'axe, émerge par un canal percé dans l'autre pièce.

<sup>(1)</sup> D'après la règle de Thomson, reprise par Weiss, lorsqu'on augmente proportionnellement toutes les dimensions et aussi le nombre des ampères-tours, le champ reste le même dans l'entrefer, et donc augmente dans le petit volume 3mm sur 2mm.

<sup>(2)</sup> L'électro-aimant est excité seulement par le courant de la grande dynamo (1900 ampères) qui traverse la bobine e g h i. La bobine comprend 28 spires, de 20mm de largeur et 0mm, 3 d'épaisseur, séparées par un intervalle moyen de 0mm, 7. Dans l'axe de la bobine sont les deux petits noyaux mobiles a b c d, terminés en tronc de cône, et séparés au centre par 1mm, 7; dans l'intervalle est l'étincelle de zinc dont la lumière est envoyée au dehors par le petit miroir n. Les deux petits noyaux, une fois en place, sont entourés de tous côtés par le fer. Le pétrole arrive et sort par des trous percés dans le fer, et a, près de la bobine, la direction marquée par les flèches.

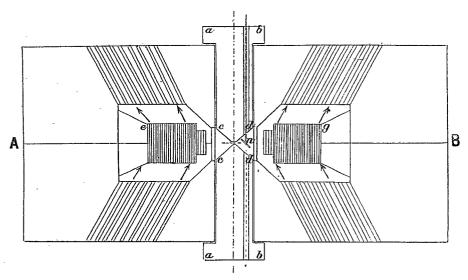


Fig. 3 (avec réduction de moitié). — Coupe suivant CD, et suivant l'axe de l'électro-aimant.

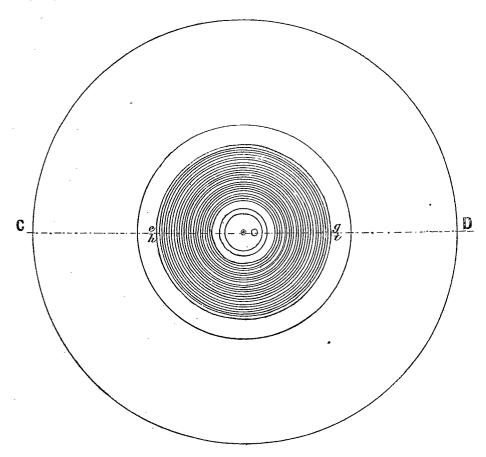


Fig. 4 (avec réduction de moitié). — Coupe suivant AB, perpendiculaire à l'axe de l'électro-aimant.

G. R., 1914, 1° Semestre. (T. 158, N° 4.)

Cette disposition permet, sans démonter l'appareil, de modifier l'entrefer ou le déflagrateur ; on pourrait même y placer un tube de Plücker, facilité que ne présente pas l'appareil précédent. De plus, le courant de pétrole, qui côtoie le ruban de cuivre dans le sens de la largeur, y assure le refroidissement dans des conditions meilleures. Il rencontre seulement 20mm de conducteur, alors que, en certains points, avec le premier appareil, il en rencontrait 50<sup>mm</sup>: aussi nous estimons que la bobine aurait pu supporter 4000 ampères; or, la dynamo nous a donné seulement 1900 ampères sous 42 volts, ce qui correspond à près de 50000 ampères-tours. La force magnétique sans le fer aurait été au centre voisine de 10000 gauss, et le champ magnétique a atteint 50500 gauss, les deux extrémités coniques étant, dans leur partie centrale sur un diamètre de 12mm, constituées par du ferro-cobalt et séparées par 1mm, 7. Le courant de pétrole était seulement de om, 60 par seconde (1); avec une vitesse du pétrole plus grande et 4000 ampères, le champ aurait dépassé 60 000 gauss. Il est déjà intéressant d'avoir un champ de 50000 unités avec un électro-aimant de si petit volume et de si faible poids (environ 30kg) et avec un creux de la bobine relativement large.

En résumé, nous avons abordé, par des expériences directes, l'accroissement des champs magnétiques actuels, et principalement avec l'aide de courants électriques. Le pétrole froid, employé comme isolant et réfrigérant, nous a donné de très bons résultats; il nous a permis d'atteindre des densités de courant et d'ampères-tours inconnues jusqu'ici, densités qui auront sans doute de nombreuses applications tant scientifiques qu'industrielles. Nous avons pu en effet loger dans un volume donné au moins 150 fois plus d'ampères-tours que nos devanciers dans les appareils antérieurs les plus perfectionnés.

Il est possible d'ailleurs de faire mieux encore avec un nombre plus grand de kilowatts et une disposition plus favorable des conducteurs, avec du pétrole mieux choisi, refroidi à une température plus basse, et avec un courant de pétrole plus rapide (2). Mais la dépense sera beaucoup plus

<sup>(1)</sup> On peut, pour avoir un courant de pétrole plus rapide, essayer le remplacement des trous par une large ouverture annulaire; la forme de la masse de fer devra alors être modifiée et agrandie.

<sup>(2)</sup> Il convient de choisir un pétrole qui offre un grand écart entre les températures de solidification et d'évaporation, ou mieux d'épaississement et de point éclair, et qui, dans cet intervalle, ait une chaleur spécifique notable. A ce point de vue, le toluène a des avantages particuliers, mais son prix est élevé.

La machine frigorifique à ammoniaque sera remplacée avantageusement par une machine à acide carbonique qui abaisse la température à — 60°. Enfin, il semble que la vitesse du courant de pétrole pourra atteindre facilement 10<sup>m</sup> par seconde.

forte. Nous poursuivrons nous-mêmes ces améliorations, si nous pouvons avoir les ressources et crédits nécessaires.

MÉDECINE. — A propos des vaccins antigonococciques. Note de M. E. Roux.

MM. les Drs P. Mayoral et Pérez Grande, de Madrid, ont écrit à l'Académie au sujet d'une Note de MM. C. Nicolle et Blaizot. Leur lettre et les documents qui y étaient joints ont été soumis à mon examen.

MM. Mayoral et Pérez Grande, à propos de la Communication faite par MM. C. Nicolle et Blaizot à la séance du 24 novembre, rappellent que dans diverses publications, parues de 1910 à 1913 (1), sur la flore bactérienne des uréthrites, ils ont signalé dans l'uréthrite blennorrhagique, à côté du gonocoque, l'existence d'un coccus très semblable à lui, mais se teignant par la méthode de Gram et cultivant facilement sur les divers milieux. Cette bactérie est celle que MM. C. Nicolle et Blaizot décrivent dans leur Note comme satellite du gonocoque. MM. Mayoral et Pérez Grande pensent que le vaccin gonococcique reussit dans le traitement des complications de la blennorrhagie (épididymite, arthrite, etc.), parce que ces complications sont causées par le gonocoque qui passe seul dans le sang. Les mêmes vaccins donnent peu de résultats dans le traitement de l'uréthrite blennorrhagique, parce que dans cette affection le gonocoque est associé à d'autres microbes, hôtes ordinaires de la fosse naviculaire. Parmi eux se rencontre toujours le coccus dont il a été parlé plus haut, et parfois un petit bacille et une autre espèce de coccus. Aussi, les auteurs croientils qu'un vaccin efficace contre la blennorrhagie doit contenir les diverses espèces bactériennes constatées dans l'urèthre malade. Ils se sont servis avec succès d'un vaccin formé d'un mélange du gonocoque avec le coccus qui lui ressemble, mais qui ne se colore pas par la méthode de Gram. Leurs trayaux sont antérieurs à ceux de MM. C. Nicolle et Blaizot qui n'en avaient pas eu connaissance.

#### COMMISSIONS.

MM. ÉMILE PICARD et P. PAINLEVÉ sont adjoints à la Commission des Poids et Mesures.

<sup>(1)</sup> Dr P. Mayoral, La placenta como prima materia para la obtencion de medios de cultivo. Madrid, mars 1910. — Dr P. Mayoral et Di Perez Grande, Revista espeialides medicas, 15e année, 1912; Policlinica, juin 1913, nº 6; juillet 1913, nº 7.

#### CORRESPONDANCE.

M. J. Bœckel adresse des remerciments pour la distinction que l'Académie a accordée à ses travaux.

GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE. — Sur les courbes de Bertrand et les courbes à courbure constante. Note (¹) de M. Gambier.

- 1. Les courbes dont la courbure et la torsion sont liées par une relation linéaire compreunent :
  - 1º les hélices circulaires et la cubique de M. Lyon;
  - 2º les hélices tracées sur un cylindre quelconque;
  - 3º les courbes à torsion constante;
- 4° les courbes à courbure constante et les courbes de Bertrand proprement dites.

Les courbes des deux premières classes peuvent être considérées comme connues. J'ai abordé l'étude de la dernière classe, me bornant aux courbes algébriques ou unicursales.

2. Il est bien clair que tout résultat relatif aux courbes à torsion constante est susceptible d'une généralisation pour les nouvelles courbes. Ces dernières possèdent en outre une propriété qui les distingue bien nettement des courbes à torsion constante: les cosinus directeurs de la normale principale s'expriment rationnellement au moyen des coordonnées du pied de cette normale et la connaissance d'une telle courbe entraîne la connaissance d'une autre, algébrique aussi (ou unicursale), à savoir celle qui admet les mêmes normales principales.

Soient donc, sur la sphère de rayon 1, la courbe lieu du point a, a', a'';  $\sigma$  l'arc de cette courbe; b, b', b'' les cosinus directeurs de la tangente à cette courbe; c, c', c'' le point qui décrit la courbe sphérique supplémentaire. Toute courbe de Bertrand est obtenue par les formules bien connues

$$\begin{split} \mathbf{X} &= \rho \left[ \sin \omega \int a \ d\sigma - \cos \omega \int c \ d\sigma \right], \\ \mathbf{Y} &= \rho \left[ \sin \omega \int a' \ d\sigma - \cos \omega \int c' \ d\sigma \right], \\ \mathbf{Z} &= \rho \left[ \sin \omega \int a'' \ d\sigma - \cos \omega \int c'' \ d\sigma \right], \end{split}$$

ρ, ω désignant deux constantes.

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 19 janvier 1914.

Quand la courbe de Bertrand est unicursale, deux seules hypothèses sont à considérer :

- $\alpha$ . Ou bien la courbe a, a', a'' est elle-même unicursale et toutes les quantités a, a', a'', b, b', b'', c, c', c'',  $\frac{d\sigma}{dt}$  sont exprimées rationnellement au moyen du paramètre t.
- $\beta$ . Ou bien a, a', a'', c, c', c'',  $\frac{d\sigma}{dt}$  sont égales au produit de fractions rationnelles en t par une même racine carrée de fraction rationnelle en t; b, b', b'' sont encore rationnelles en t.

De toute façon, la courbe a, a', a'' est courbe de direction et les intégrales X, Y, Z portent sur des expressions rationnelles en t, bien qu'en apparence, il y entre un radical. Il suffit donc d'exprimer que les singularités logarithmiques, introduites par les points à l'infini de la courbe a, a', a'' disparaissent.

On voit aisément comment on doit généraliser pour les courbes simplement algébriques.

Les points à l'infini s'étudient exactement comme dans le cas des courbes à torsion constante.

3. La méthode que j'indique m'a permis d'obtenir de nombreux types de courbes unicursales, au moins dans la première hypothèse du numéro précédent.

J'ai retrouvé ainsi une famille de courbes unicursales réelles, à courbure constante, indiquées par M. Goursat, caractérisées par ce fait géométrique, que l'indicatrice des normales principales se réduit sur la sphère de rayon 1 à un petit cercle, section de cette sphère par un plan mené à une distance commensurable du centre. J'ai obtenu ce résultat curieux que les courbes de Bertrand unicursales fournies par la première hypothèse sont toutes imaginaires, au moins dans tous les cas où j'ai pu pousser la discussion jusqu'au bout; la question se pose de savoir si ce résultat est général. J'ai obtenu de nombreux types de courbes à courbure constante réelles. Par exemple, si le cône qui a pour sommet l'origine et pour directrice la courbe (a, a', a'')n'a, en commun avec le cône isotrope de même sommet, que deux génératrices dont les trois nombres p, q, i sont q = p, i = 2 (hn + p) (voir ma Note du 12 janvier 1914), on obtient des courbes unicursales à courbure constante réelles, pour que p > hn; il se trouve que, pour les courbes à torsion constante, c'est l'inégalité inverse p < hn qui donne des courbes réelles.

Dans la seconde hypothèse, il y a avantage à partir de la considération de l'indicatrice des normales principales, cette courbe étant unicursale. L'exemple de M. Goursat met en évidence, même dans la première hypothèse, l'intérêt de cette courbe.

GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE. — Sur une famille de systèmes triplement orthogonaux. Note de M. E. KERAVAL.

1. Le théorème sur les systèmes orthogonaux que j'ai donné récemment (Comptes rendus, 17 novembre 1913) comporte une réciproque qu'on peut énoncer ainsi :

Theoreme. — Si la famille de surfaces

$$\Sigma(x, y, z) = \text{const.}$$

fait partie d'un système triple et si l'une des familles d'asymptotiques de  $\Sigma$  admet des surfaces trajectoires orthogonales

$$u(x, y, z) = \text{const.},$$

il en est de même pour l'autre famille d'asymptotiques.

La démonstration est des plus simples. Il en résulte que si l'on sait à l'avance que les surfaces  $\Sigma$  possèdent pour l'une des familles de lignes asymptotiques des surfaces trajectoires orthogonales, il sera équivalent d'écrire qu'elles font partie d'un système triple ou d'écrire que la deuxième famille d'asymptotiques possède des surfaces trajectoires orthogonales. Or ce deuxième procédé conduit quelquefois à des calculs beaucoup plus simples que le premier. Par exemple, si l'on prend

$$z - F\left(\frac{y}{x}\right) = \text{const.}$$

pour surfaces  $\Sigma$ , le procédé que j'indique conduit à l'équation différentielle suivante où v désigne  $\frac{y}{x}$ :

$$(\rho^2 + 1)(F'F''' - 2F''^2) = 2F'(F' + \rho F''),$$

qu'on ramène de suite à l'équation de Riccati

$$\lambda' = \lambda^2 + \frac{2 \rho}{\rho^2 + 1} \lambda + \frac{2}{\rho^2 + 1},$$

dont la solution est

$$\lambda = \frac{C - 2 \, \sigma}{\sigma^2 - 1 - C \, \sigma},$$

C'étant la constante d'intégration.

On trouve ainsi un système triple où les surfaces  $\Sigma$  ont pour équation  $y = K x e^z$ , K étant la constante du système. Les autres systèmes  $\Sigma$  se déduisent de celui-là par homothètie de centre O ou fotation autour de Oz. Du reste ces systèmes sont compris comme cas particulier dans le suivant où les surfaces  $\Sigma$  ont pour équation

$$x^{\alpha}y^{\beta} = K e^z,$$

les lignes asymptotiques sont orthogonales à

$$x^{2} + \sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}} y^{2} + 2\alpha z \left(1 - \sqrt{-\frac{\beta}{\alpha}}\right) = \text{const.}.$$

et l'équation obtenue en changeant le signe de radical. Tous ces systèmes sont superposables à eux-mêmes par une translation.

2. Je vais maintenant indiquer une deuxième démonstration du théorème direct qui me conduira à différentes propriétés de tout système  $\Sigma$ . Supposons qu'on ait déterminé deux fonctions u et v telles que les courbes  $\lambda$  définies en égalant u et v à des constantes forment une congruence de courbes possédant des trajectoires orthogonales  $\Sigma$ . En chaque point de l'espace on peut calculer sur  $\Sigma$  les dérivées de z:p,q,r,s,t, au moyen de u,v et de leurs dérivées. Si l'on écrit que la normale à la surface u en un point  $\Lambda$  est tangente à l'une des lignes asymptotiques de la surface  $\Sigma$  qui passe en ce point on trouve en désignant par X, Y, Z les paramètres directeurs de la tangente à la courbe  $\lambda$  qui passe en  $\Lambda$ :

$$X \frac{\partial \Delta u}{\partial x} + Y \frac{\partial \Delta u}{\partial y} + Z \frac{\partial \Delta u}{\partial z} = 0,$$

 $\Delta u = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2$  est le paramètre différentiel de Lamé. Ainsi pour obtenir un système  $\Sigma$  il faut que

$$\frac{D(u, \varrho, \Delta u)}{D(x, \gamma, z)} \cong \delta, \qquad \frac{D(u, \varrho, \Delta \varrho)}{D(x, \gamma, z)} = \delta.$$

Ces conditions qui sont nécessaires sont également suffisantes, car si l'on écrit que la surface u(x, y, z) = a, v(x, y, z) = F(a), qui est formée de

courbes  $\lambda$ , partage en deux parties égales l'angle de u et de v, on trouve

$$\Delta u [F'(a)]^2 = \Delta v;$$

or  $\Delta u$  et  $\Delta v$  sont des fonctions de u et de v; on a donc pour F' deux valeurs, d'où le système triple cherché qui n'est indéterminé que si  $\Delta u$  et  $\Delta v$  sont nuls, c'est le cas où les surfaces  $\Sigma$  sont des sphères; je vais revenir sur ce cas. De tout ceci on déduit facilement ce théorème:

Théorème. — Si l'on désigne par  $\rho$ ,  $\rho_1$ ,  $\rho_2$  les paramètres des trois familles d'un système triple où

$$ds^2 = H^2 d\rho^2 + H_1^2 d\rho_1^2 + H_2^2 d\rho_2^2,$$

la condition nécessaire et suffisante pour que ce soit un système  $\Sigma$  ( $\Sigma$  correspondant à  $\rho$ ), c'est qu'il existe entre  $H_1$  et  $H_2$  une relation de la forme

$$\frac{A^2}{H_1^2} + \frac{B^2}{H_2^2} = C^2,$$

ABC ne dépendant que de  $\rho_1$  et  $\rho_2$ . Si C est nul, les surfaces  $\Sigma$  sont des sphères ou des plans. Si on laisse ce cas-là de côté, on peut faire C=1.

Si maintenant nous considérons le  $ds^2$  d'une surface quelconque rapportée à ses lignes de courbure

$$ds^2 = H_1^2 d\rho_1^2 + H_2^2 d\rho_2^2$$

et par  $\theta$  l'angle aigu d'une ligne asymptotique avec l'arc  $H_1 d\rho_1$ , on peut toujours poser

 $H_1 = \frac{A}{\cos \theta}, \qquad H_2 = \frac{B}{\sin \theta}.$ 

J'ai trouvé une formule remarquablement simple pour les courbures  $\frac{1}{\rho_0}$ ,  $\frac{1}{\rho_0'}$  des lignes asymptotiques en un point

$$+\frac{\sin\theta\cos\theta}{AB}\Big(\frac{\partial A}{\partial\rho_2}\pm\frac{\partial B}{\partial\rho_1}\Big),$$

au signe près.

Dans un système Σ, A et B ne contiennent pas ρ, donc :

Theorems. — Tout le long d'une trajectoire orthogonale  $\lambda$ , les deux expressions  $\rho_0 \sin 2\theta$  et  $\rho_0' \sin 2\theta$ , par suite  $\frac{\rho_0}{\rho_0'}$ , demeurent constantes.

3. Enfin, je ferai remarquer que tout système triple où l'une des familles

est composée de sphères est un système  $\Sigma$ . Les surfaces trajectoires orthogonales des lignes asymptotiques des sphères sont les développables circonscrites au cercle de l'infini et qui passent par chaque courbe  $\lambda$ , trajectoire orthogonale des sphères. Chaque développable est orthogonale aux génératrices rectilignes qui l'engendrent.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Nouvelles Tables trigonométriques fondamentales. Note de M. H. Andoyer.

J'ai déjà publié, en 1911, sous le titre Nouvelles Tables trigonométriques fondamentales, un Volume renfermant les logarithmes des lignes trigonométriques avec quatorze décimales, pour tous les angles du quadrant, de 10 en 10 secondes sexagésimales.

Je me suis proposé de compléter cette œuvre par la publication d'un nouveau Volume contenant cette fois les valeurs naturelles des sinus, tangentes et sécantes avec quinze décimales pour les mêmes angles.

L'utilité d'une telle publication peut paraître moins immédiate: il m'a semblé cependant qu'il y avait un intérêt scientifique incontestable à entreprendre la construction de ces nouvelles Tables. Comme les premières, en effet, elles pourront servir, en toute sécurité, de base vraiment solide à toutes les publications ultérieures du même genre, mais moins étendues, et par suite mieux appropriées à la pratique, chaque jour grandissante, des calculs effectués directement à l'aide de machines, sans l'intermédiaire des logarithmes.

On peut se demander encore si, une fois admise l'utilité de Tables étendues pour les valeurs naturelles des lignes trigonométriques, il était nécessaire de calculer à nouveau de telles Tables. Il suffira, pour être convaincu de cette nécessité, de passer brièvement en revue les Ouvrages originaux de cette nature dont nous disposons jusqu'à ce jour.

En premier lieu vient l'Opus palatinum de triangulis, commencé par G.-J. Rheticus, et terminé par L. Valentinus Otho (Neustadt, 1596). Cet Ouvrage contient les valeurs naturelles des lignes trigonométriques avec dix décimales de 10 en 10 secondes; mais la dernière décimale est presque toujours inexacte; les cotangentes et cosécantes des premiers degrés sont tout à fait erronées; les fautes typographiques sont innombrables.

Cependant dans quelques exemplaires, que je n'ai pu voir, de ce Livre extrêmement rare, les erreurs des premiers degrés ont été corrigées par B. Pitiscus.

A ce même Pitiscus, nous devons encore le Thesaurus Mathematicus sive Canon sinuum (Francfort, 1613).

Cet Ouvrage tout à fait rare, et pour ainsi dire introuvable, tout comme l'Opus palatinum, contient seulement les sinus des angles de 10 en 10 secondes, avec quinze décimales. La dernière décimale est douteuse; la typographie est souvent défectueuse.

La Trigonometria Britannica de H. Briggs et H. Gellibrand (Gouda, 1633) fournit, de centième en centième de degré sexagésimal, les sinus avec quinze décimales, les tangentes et sécantes avec dix décimales; la dernière décimale des sinus est douteuse.

Dans les Tables du Cadastre calculées de 1794 à 1799 sous la direction de G.-R. de Prony, mais non publiées, figurent les valeurs naturelles des sinus, de centième en centième du quadrant avec vingt-cinq décimales, et de minute en minute centésimale avec vingt-deux décimales. Enfin, en 1911, M. J. Peters a publié à Berlin une courte Table contenant les valeurs des sinus avec vingt et une décimales de 10 en 10 minutes sexagésimales pour tout le quadrant, et de seconde en seconde pour les 10 premières et les 10 dernières minutes.

Il résulte suffisamment de ces explications que, tout comme les Tables qui donnent les logarithnes des lignes trigonométriques, celles qui correspondent aux valeurs naturelles ont besoin d'être amenées à un degré plus élevé de perfection. C'est ce que je me suis proposé de faire, en suivant un plan entièrement semblable à celui que j'avais adopté précédemment, et en attribuant le même intérêt à chacune des diverses lignes trigonométriques.

J'ai adopté quinze décimales pour les Tables générales de 10 en 10 secondes, l'approximation étant portée plus soin dans les Tables particulières qui en sont la source. Comme précédemment, les calculs ont été fait entièrement à nouveau, sans emprunter quoi que ce soit à mes prédécesseurs, par moi seul, sans aucun auxiliaire, même mécanique. Mais comme ce nouveau travail est d'une étendue beaucoup plus considérable que l'ancien, j'ai dû y consacrer plus de temps; commencé à la fin de juin 1910, il ne sera entièrement terminé que dans 2 mois et demi.

J'ai pris les mêmes précautions minutieuses pour éviter toute erreur, de sorte que le manuscrit original doit être regardé comme entièrement correct : l'expérience déjà acquise m'a d'ailleurs permis d'abaisser encore la limite de l'incertitude sur la dernière décimale.

Dès que j'aurai écrit le dernier chiffre, l'impression, pour laquelle toutes les dispositions utiles sont déjà prises, commencera : les frais en seront couverts par une subvention qui m'a été généreusement accordée par le Conseil de la Faculté des Sciences et le Conseil de l'Université de Paris, sur les arrérages de la fondation Commercy.

Qu'il me soit permis d'ajouter que déjà, pour répondre aux précieux encouragements que je n'ai cessé de recevoir, je me préocupe d'achever

l'œuvre de revision et de perfectionnement que j'ai entreprise, en préparant le plan d'une nouvelle Table fondamentale pour les logarithmes des nombres : mais il serait prématuré d'entrer dans des détails à ce sujet.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur le noyau symétrique gauche dans la théorie des équations intégrales. Note de M. Th. Anghelutza, présentée par M. Émile Picard.

Un noyau N (x, y) est symétrique gauche si l'on a

$$N(x, y) = -N(y, x).$$

M. Lalesco (') établit directement les propriétés d'un tel noyau; le but de cette Note est de montrer que ces propriétés sont des conséquences de celles du noyau symétrique, et que la résolution d'une équation intégrale à noyau symétrique gauche se ramène à celle d'une équation à noyau symétrique.

Soit en effet  $N_{+}(x, y)$  le premier noyau itéré, il est symétrique et l'on a de plus

$$\int_a^b \int_a^b N_1(x, y) v(x) v(y) dx dy \leq 0,$$

u(x) étant une fonction arbitraire.

Il en résulte immédiatement :

- 1º Les valeurs caractéristiques de N (x, y) sont purement imaginaires.
- 2º Îl y a au moins deux valeurs caractéristiques qui sont imaginaires conjuguées.

3º Les pôles sont simples.

La résolution de l'équation intégrale

(1) 
$$\varphi(x) - i\lambda \int_a^b N(x, s) \varphi(s) ds = 0$$

revient à trouver les fonctions  $u\left(x\right)$  et  $v\left(x\right)$  satisfaisant les équations

$$u(x) = -\lambda \int_{a}^{b} N(x, s) v(s) ds,$$

$$v(x) = -\lambda \int_{a}^{b} N(x, s) u(s) ds$$

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 151, p. 1336.

ou les équations équivalentes

$$u(x) + \lambda^2 \int_a^b N_1(x, s) u(s) ds = 0,$$

$$v(x) = \lambda \int_a^b N(x, s) u(s) ds.$$

On remarque que les fonctions u(x) et v(x) sont deux solutions orthogonales de l'équation à noyau symétrique négatif

(2) 
$$\psi(x) - \lambda \int_a^b \mathbf{N}_1(x, s) \, \psi(s) \, ds = 0,$$

et que l'on a encore

$$\int_{a}^{b} u^{2}(x) dx = \int_{a}^{b} v^{2}(x) dx.$$

Si  $i\lambda$  est une valeur caractéristique d'ordre n pour N(x, y),  $-\lambda^2$  sera une valeur caractéristique d'ordre 2n, et alors on peut former 2n solutions orthogonales de l'équation intégrale (2)

$$u_1(x)$$
,  $v_1(x)$ ;  $u_2(x)$ ,  $v_2(x)$ ; ...;  $u_n(x)$ ,  $v_n(x)$ ;

telles que

$$\varphi_1(x) = u_1(x) + i \varphi_1(x), \qquad \dots, \qquad \varphi_n(x) = u_n(x) + i \varphi_n(x)$$

soient n solutions de l'équation intégrale (1).

L'inégalité généralisée de Bessel relative à l'équation (1) que M. Lalesco démontre (1) est donc l'inégalité de Bessel pour l'équation (2) à noyau symétrique.

Le développement d'une fonction d'après les fonctions fondamentales de (1) est un développement d'après le système orthogonal de (2).

Mais, quand on se propose de développer une fonction f(x) de la forme

$$f(x) = \int_a^b N(x, s) h(s) dt,$$

d'après les fonctions fondamentales de (2), la convergence n'est prouvée que si l'on groupe de la manière suivante les fonctions fondamentales

$$\sum_{1}^{\infty} \left[ \frac{h_n \, v_n(x) - h'_n \, u_n(x)}{\lambda_n} \right],$$

<sup>(1)</sup> Lalesco, Introduction à la théorie des équations intégrales, p. 77.

οù

$$h_n = \int_a^b u_n(x) h(x) dx, \qquad h'_n = \int_a^b v_n(x) h(x) dx,$$

Si l'on a

$$N_1(x, y) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{u_n(x) u_n(y) + v_n(x) v_n(y)}{-\lambda_n^2},$$

la fonction  $D(\lambda)$  de Fredholm relative à N(x, y) est au plus de genre un, comme dans le cas symétrique.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur la représentation conforme. Note de M. Ernst Lindelör, présentée par M. Émile Picard.

1. Soient T un domaine fini du plan des z, limité par un seul contour C sans points multiples,  $\zeta = f(z)$  une fonction qui donne la représentation conforme de l'intérieur de T sur l'intérieur du cercle  $|\zeta| \le 1$ , et  $\varphi(\zeta)$  la fonction inverse de f(z).

Dans un Mémoire récent (¹), M. Carathéodory a réussi à démontrer que la correspondance univoque et continue entre les points intérieurs des deux domaines s'étend aux points de leurs contours. La démonstration de M. Carathéodory a été simplifiée par M. Kœbe (Göttingen, 1913), à l'aide d'une extension du théorème de M. Schwarz relatif au prolongement analytique.

Mais toute cette question peut se ramener au principe classique suivant lequel une fonction monogène, régulière dans un certain domaine, atteint toujours sa plus grande valeur absolue sur la frontière de ce domaine. On arrive ainsi à une démonstration vraiment élémentaire.

2. Nous démontrerons d'abord que,  $\zeta$  tendant vers un point donné  $\zeta_0$  de la circonférence  $|\zeta| = 1$  par des points quelconques pris à l'intérieur du cercle, la fonction  $z = \varphi(\zeta)$  tendra toujours vers une seule et même valeur-limite. Admettons qu'il y ait deux valeurs-limites distinctes, z' et z''.

<sup>(1)</sup> Mathematische Annalen, t. LXXIII, 1912; voir aussi un Mémoire de MM. Osgood et Taylor, inséré au Tome XIV des Transactions of the American mathematical Society, 1913. Je rappelle que les correspondances sur le contour ont été étudiées par M. E. Picard dans son cours dès 1888, en supposant que le contour est analytique et a des pointes [voir la première édition de son Traité d'Analyse (1893), et la seconde édition, t. II, p. 306].

Les points z' et z'' du plan des z sont situés sur le contour C et le divisent par suite en deux arcs distincts,  $C_1$  et  $C_2$ .

Soient P, un point de l'arc  $C_1$  et  $\delta$  sa plus courte distance à l'arc  $C_2$ . Choisissons à l'intérieur de T un point  $a_1$  dont la distance de P, soit  $<\frac{\delta}{2}$ , et de  $a_1$  comme centre décrivons un cercle  $c_1$  de rayon  $\frac{\delta}{2}$ . Ce cercle renferme intérieurement le point P<sub>1</sub>, mais laisse en dehors tout point de l'arc  $C_2$ . Construisons de même un cercle,  $c_2$ , coupant  $C_2$  mais laissant  $C_1$  à l'extérieur, et ayant comme centre un point  $a_2$  compris dans T. Joignons enfin  $a_1$  et  $a_2$  par une ligne continue L intérieure à T. Sur cette ligne |f(z)| aura un maximum m < 1.

Soit  $\tau_{\rho}$  le domaine commun aux cercles  $|\zeta| < \tau$  et  $|\zeta - \zeta_{0}| < \rho$ . Ayant fixé un nombre positif  $\varepsilon$  arbitrairement petit, on pourra trouver dans  $\tau_{\rho}$ , quelque petit que soit  $\rho$ , deux points  $\zeta'_{\rho}$  et  $\zeta''_{\rho}$  tels que, si l'on pose  $z'_{\rho} = \varphi(\zeta'_{\rho}), z''_{\rho} = \varphi(\zeta''_{\rho})$ , on ait

$$|z'_{\rho}-z'|<\varepsilon, |z''_{\rho}-z''|<\varepsilon.$$

Joignons  $\zeta'_{\rho}$  et  $\zeta''_{\rho}$  par une ligne continue  $\lambda_{\rho}$  comprise dans  $\tau_{\rho}$ . A  $\lambda_{\rho}$  correspondra dans le domaine T une ligne continue  $l_{\rho}$  reliant les points  $z'_{\rho}$  et  $z''_{\rho}$ .

Les points z' et z'' se trouvent séparés par les cercles  $c_1$  et  $c_2$  et la ligne L, et il en est donc de même des points  $z'_{\rho}$  et  $z''_{\rho}$  si  $\varepsilon$  est suffisamment petit. Or, si l'on suppose

$$\rho < 1 - m$$

la ligne  $l_{\rho}$ , qui joint  $z'_{\rho}$  et  $z''_{\rho}$ , n'a aucun point commun avec L; elle doit donc traverser l'un des cercles  $c_1$  et  $c_2$ , sans toucher à L. Nous admettrons que  $l_{\rho}$  traverse le cercle  $c_1$ .

Le cercle  $c_i$  est divisé par  $l_\rho$  en différents domaines connexes.

Soit  $\Omega$  celui de ces domaines qui renferme le centre a, du cercle;  $\Omega$  est compris dans l'intérieur de T, et son contour se compose de certains arcs de la circonférence  $c_i$  et de la ligne  $l_o$ .

D'autre part la circonférence  $c_i$  découpe sur  $C_i$  certains arcs, dont l'un AB renferme le point  $P_i$ . Soit v l'angle  $Aa_iB$ . Parmi les arcs de  $l_p$  qui font partie du contour de  $\Omega$  il y en aura toujours un,  $A_pB_p$ , tel que l'angle  $A_pa_iB_p$  renferme intérieurement l'angle v. Choisissons l'entier n de sorte que  $\frac{2\pi}{n} \leq v$  et posons

$$e^{\frac{2\pi i}{n}} = \omega.$$

3. Après ces préliminaires, nous allons considérer la fonction

$$\overline{f}(z) = f(z) - \zeta_0.$$

Elle est holomorphe dans le domaine  $\Omega$ , contour compris, et son module  $\gamma$  est inférieur à 2; de plus on a  $|\overline{f}(z)| < \rho$  sur les arcs du contour de  $\Omega$  qui font partie de  $l_{\sigma}$ .

Posons maintenant, en modifiant un peu une méthode employée par d'autres auteurs, par exemple par M. Painlevé dans sa thèse,

$$z_{v}-a_{1}=\omega^{v'}(z-a_{1}), \quad \overline{f}(z_{v})=\overline{f_{v}}(z),$$

et formons le produit

$$F(z) = \overline{f}(z)\overline{f_1}(z)...\overline{f_{n-1}}(z).$$

La fonction  $f_{\nu}(z)$  est holomorphe dans le domaine  $\Omega_{\nu}$  qu'on obtient en faisant tourner  $\Omega$  de l'angle  $-v \cdot \frac{2\pi}{n}$  autour du point  $a_1$ . Donc F(z) est holomorphe dans la portion commune  $\Omega_0$  des domaines  $\Omega, \Omega_1, \ldots, \Omega_{n-1}$  qui renferme le point  $a_1$ . Or le contour de  $\Omega_0$  se compose exclusivement d'arcs faisant partie de la ligne  $l_0$  ou de ses transformées par les rotations considérées cil-dessus.

D'après ce qui a été dit de f(z), on aura donc sur tout ce contour, et par suite aussi à l'intérieur du domaine  $\Omega_0$ ,

$$|\mathbf{F}(z)| < 2^{n-1}\rho.$$

Pour  $z = a_i$ , cette inegalité dévient

$$|f(a_1) - \zeta_0|^n < 2^{n-1} \rho.$$

Comme cette conclusion subsiste quelque petit que soit  $\rho$ , on devrait donc avoir  $f(a_1) - \zeta_0 = 0$ , ce qui n'est pas vrai puisque  $|f(a_1)| \le m < 1$  tandis que  $|\zeta_0| = 1$ . La proposition énoncée au début du n° 2 est donc exacte. Par un raisonnement analogue, on prouve que, inversement, à un point donné du contour C correspond un point et un seul de la circonférence  $|\zeta| = 1$ , et la démonstration est achevée.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur la convergence des séries de fonctions analytiques. Note de M. Georges Rémoundos, présentée par M. Émile Picard.

1. Je me propose ici de faire connaître des généralisations de quelques théorèmes de MM. Montel, Carathéodory, Landau et Schottky, sur les familles et les séries de fonctions holomorphes dans un domaine D n'y prenant ni la valeur o, ni la valeur 1. Ma généralisation consiste en ce que le domaine d'holomorphie est remplacé par un domaine dans lequel les fonctions peuvent avoir un nombre fini de points critiques algébriques.

J'ai établi les théorèmes suivants :

Théorème I. — Étant donnés un domaine connexe D du plan z et des points quelconques  $c_1, c_2, c_3, \ldots, c_\mu$  ( $\mu$  étant fini) situés à son intérieur, si nous considérons toutes les fonctions f(z) qui possèdent les trois propriétés suivantes : ( $\alpha'$ ) elles sont algébroïdes à un nombre fixe v de branches finies dans le domaine D; ( $\beta'$ ) elles ne prennent dans D ni la valeur o, ni la valeur o; ( $\gamma'$ ) elles n'admettent pas, à l'intérieur du domaine D, d'autres points critiques que les points  $c_1, c_2, c_3, \ldots, c_\mu$ .

Ces fonctions f(z) forment une famille normale; c'est-à-dire : de toute suite infinie de fonctions de la famille, nous pouvons extraire une nouvelle suite infinie convergeant uniformément, dans tout domaine D, intérieur à D, vers des fonctions finies dans D ou vers la constante infinie, dont le nombre total de branches est égal à v.

C'est une généralisation d'un important théorème de M. Montel [Sur les familles de fonctions analytiques qui admettent des valeurs exception-nelles dans un domaine (Annales de l'École Normale, t. XXIX, novembre 1912, p. 497-501)].

2. Avant d'énoncer les autres théorèmes, je tiens à rappeler les définitions de la convergence des séries de fonctions multiformes, que j'ai données dans des Notes antérieures.

Soit

(1) 
$$f_1(z), f_2(z), \ldots, f_n(z), \ldots$$

une série de fonctions algébroïdes à v branches finies dans un domaine D.

Si, dans cette série, nous remplaçons chaque terme par une de ses branches, la série ainsi obtenue sera appelée branche de la série (1).

Nous dirons que la série (1) converge en un point  $z = z_0$ , s'il existe  $\nu$  branches convergeant en  $z = z_0$ .

Nous dirons que la série (1) converge uniformément dans D, s'il existe y branches de la série convergeant uniformément dans D.

Théorème II. — Soit  $f_1(z), f_2(z), \ldots, f_n(z), \ldots$ , une série de fonctions algébroïdes à  $\nu$  branches finies ( $\nu$  fixe) dans un domaine D, dans lequel elles n'admettent comme points singuliers (points critiques) que certains points fixes  $c_1, c_2, c_3, \ldots, c_{\mu}(\mu \text{ fini})$  et supposons que les fonctions de la série ne prennent dans le domaine D ni la valeur 0 ni la valeur 1.

Si cette série converge en une infinité de points ayant un au moins point limite dans l'intérieur de D, elle converge dans tout le domaine; de plus, elle converge uniformément, dans l'intérieur de D, vers des fonctions algébroïdes et finies dans D (dont le nombre total de branches est égal à v).

C'est une généralisation d'un important théorème de MM. Carathéodory et Landau (1), se rattachant à un autre de M. Vitali (2).

Théorème III. — Soit (F) une famille de fonctions algébroïdes à  $\nu$  branches finies dans un cercle de rayon R, dont le centre est le seul point critique. Si nous supposons que les fonctions de la famille ne prennent, dans ce cercle, ni la valeur o ni la valeur  $\iota$  et que les valeurs de toutes ces fonctions au centre du cercle sont en module inférieures à un nombre fixe  $\alpha$ , leur module est, dans le cercle concentrique de rayon  $\theta R(o < \theta < \iota)$ , inférieur à un nombre fixe  $M(\alpha, \theta)$  ne dépendant que des  $\alpha$  et  $\theta$ .

C'est une généralisation d'un théorème, par lequel M. Landau (3) a complété un autre de M. Schottky (4).

3. Les théorèmes énoncés dans cette Note montrent que le rôle que joue,

(2) Sopra le serie di funzioni analitiche (Rendiconti del R. Ist. Lombardo, t. XXXVI, 1903, p. 772).

(4) Ueber den Picardschen Satz und die Borelschen Ungleichungen (Sitzungsberichte der kön. preus. Acad. der Wissenschaften, t. XLII, 1904, p. 1244-1262).

<sup>(1)</sup> Beitrage zur Konvergenz von Functionenfolgen (Sitzungsberichte der kön. preus. Akademie der Wissenschaften, t. XXVI, 1911).

<sup>(3)</sup> Voir H. Bohr und E. Landau, Ueber das Verhalten von  $\zeta(s)$  und  $\zeta_k(s)$  in der Nähe der Geraden  $\sigma = 1$  (Nachrichten der K. Gesellschaft der Wissenschafften zu Göttingen, 1910).

C. R., 1914, 1er Semestre. (T. 158, No 4.)

dans les familles de fonctions analytiques, l'existence de trois valeurs exceptionnelles ( $\infty$ , o et 1 par exemple), subsiste même dans le cas où le domaine renferme un nombre fini de points critiques algébriques des fonctions.

En modifiant légèrement les définitions de convergence ci-dessus données, nous pouvons donner aux trois théorèmes de cette Note une forme plus générale en considérant des familles de fonctions dont le nombre de branches, au lieu d'être fixe, n'est assujetti qu'à la condition d'être au plus égal à un nombre fixe v.

THÉORIE DES NOMBRES. — Sur les congruences d'ordre supérieur. Note de M. A. Châtelet, présentée par M. Émile Picard.

Il existe d'assez grandes analogies entre la théorie des équations algébriques et celle des congruences à une inconnue relativement à un module premier p; ces analogies sont encore augmentées par l'introduction des imaginaires de Galois. Mais elles ne persistent pas complètement quand on passe au cas d'un module  $p^h$ ; la congruence peut alors avoir plus de n racines [n degré de son premier membre f(x)]; en se bornant même au cas de p premier, la ressemblance n'est pas parfaite; si p < n, la congruence ne peut avoir n racines distinctes. Toutefois ces différences se présentent avec un caractère assez net d'anomalies ou d'exceptions (1), et il est naturel de chercher à les faire disparaître. On peut y arriver, au moins partiellement, en ne se bornant pas à l'étude d'une seule congruence, mais en étudiant simultanément tous les polynomes déduits de f(x) par une transformation de Tsirnchausen,  $dy = \varphi(x)$ , [d entier,  $\varphi(x)$  à coefficients entiers et de degré n-1].

1. Considérons donc un tel système de polynomes g(x), déduits de f(x), supposé irréductible. On peut se borner à l'étude de ceux de ces polynomes où le coefficient de  $x^n$  est 1, c'est-à-dire aux polynomes ou équations fondamentales des entiers complexes du corps défini par une racine de f(x). (Pour en faire l'étude, suivant un module M, il suffira de conserver celles de ces équations, qui sont incongrues, suivant ce module.)

<sup>(1)</sup> Ceci a notamment été indiqué, dans un article récent des Annales de l'École Normale, par M. Rados, qui a bien fait ressortir que, pour une congruence donnée, les modules p ou  $p^h$ , pour lesquels se présente l'une des circonstances précédentes, sont en nombre fini.

Nous dirons alors qu'une solution a de

$$f(x) \equiv 0 \pmod{M}$$

est régulière, s'il lui correspond des solutions  $b, \ldots$ , des congruences  $g(x) \equiv 0, \ldots$  telles que  $a, b, \ldots$  vérifient, suivant le module M, les relations entières, à coefficients entiers, qui existent entre les racines correspondantes de  $f, g, \ldots$  Pour vérifier qu'une racine est régulière, il suffit évidemment de le vérifier pour n-1 équations dont les racines constituent, avec 1, une base des entiers du corps. Une solution sera dite, de même, régulièrement multiple, d'ordre k, si  $(x-a)^k$  et les binomes correspondants divisent, suivant le module M, f(x) et les polynomes correspondants.

Ces définitions, qui sont en somme relatives aux diviseurs du premier degré de f(x), s'étendent sans difficulté, au cas de diviseurs, suivant le module M, de degré supérieur irréductibles ou non suivant le même module. On peut aussi remplacer cette notion de diviseurs par celle d'imaginaires de Galois.

2. Moyennant ces conventions, on peut établir les résultats :

Un polynome f(x) est décomposable, d'une seule façon, suivant le module  $p^h$  (p premier), en un produit de diviseurs réguliers, irréductibles, suivant le module. (La somme des degrés des diviseurs est le degré de f.)

De tout diviseur P(x), régulier et simple, suivant le module premier p on peut déduire, pour tout module  $p^h$ , un diviseur de même degré m, régulier, irréductible et simple  $[P_i(x) \equiv P(x)(p)]$ . Si P(x) est régulièrement multiple d'ordre k, aucun des polynomes congrus à P, suivant p, n'est diviseur régulier pour  $p^h$ , mais on peut trouver un tel diviseur, irréductible, de degré mk, et simple suivant le module  $p^h$  parmi les polynomes congrus à  $[P(x)]^k$ . Si mk = n, ce nouveau diviseur coıncide avec le polynome f(x).

On déduit de là des résultats analogues pour un module composé,  $\mathbf{M} = p^h q^{h'}, \ldots$ ; il suffit de remarquer qu'à toute combinaison de diviseurs  $\mathbf{P}(x), \mathbf{Q}(x), \ldots$  suivant les modules respectifs  $p^h, q^{h'}, \ldots$ , correspond un diviseur suivant  $\mathbf{M}$ , de degré égal au plus grand des degrés, régulier et irréductible, si  $\mathbf{P}$ ,  $\mathbf{Q}$  le sont aussi.

3. L'étude des congruences est évidemment en rapport étroit avec celle des corps algébriques (4); les résultats précédents fournissent des condi-

<sup>(1)</sup> Ce sut même l'un des points de départ de M. Dedekind pour sa théorie des facteurs du discriminant (Abh. der Ges. der Wiss. zu Gött., 1878-1882).

tions et des règles très simples pour la formation et la multiplication des idéaux entiers d'un corps; je me contenterai d'en indiquer ici quelquesunes.

Si  $f(x), g(x), \ldots$  sont n-1 équations, dont les racines correspondantes  $\alpha, \beta, \ldots$  forment, avec 1, une base des entiers du corps et si a est une solution régulière de  $f(x) \equiv 0, (p^h)$  et  $b, \ldots$  les solutions correspondantes des autres polynomes, les entiers complexes:

$$(p^h, \alpha-a, \beta-b, \ldots),$$

forment une base d'un idéal  $\mathfrak{A}$  de norme  $p^h$  (si h=1, l'idéal est premier). S'il existe une deuxième solution régulière  $a', b', \ldots$ , le produit des idéaux  $\mathfrak{A}, \mathfrak{A}'$  ainsi obtenus a pour base

(2) 
$$(p^h, p^h \alpha, \beta - B\alpha - B', \gamma - C\alpha - C', \ldots),$$

B, B', C, C', ... étant définis par les systèmes de congruences

$$B' + Ba \equiv b$$

$$B' + Ba' \equiv b'$$

$$(\text{mod } p^h), \qquad C' + Ca \equiv c$$

$$C + Ca' \equiv c'$$

$$C + Ca' \equiv c'$$

et a, a' supposés différents (mod  $p^h$ ).

On obtiendrait de même pour trois facteurs

(3) 
$$(p^h, p^h \alpha, p^h \beta, \gamma - C\beta - C'\alpha - C'', \ldots),$$

et ainsi de suite.

Dans le cas d'un diviseur régulier, irréductible de degré 2, P(x), on peut ramener la question au cas précédent, en introduisant les imaginaires de Galois, solutions de P(x), mod  $p^h$ . On obtiendrait ainsi deux bases de la forme (1), à coefficients imaginaires et qui pourraient être considérés comme définissant des *idéaux de Galois*. Pour revenir aux termes réels, il suffit de considérer le produit qui est de la forme (2); de même pour un diviseur de degré supérieur.

Si a est solution simple, le carré de l'idéal a pour base

$$(p^{2h}, \alpha - a^*, \beta - b^*, \ldots),$$

 $a^*$ ,  $b^*$ , étant la solution, mod  $p^{2h}$ , déduite de a, b, .... Si a est régulièrement multiple d'ordre k (alors h=1), le carré de  $\mathfrak R$  s'obtient en appliquant au produit  $\mathfrak R \times \mathfrak R$  la règle donnée ci-dessus pour le cas de facteurs différents. La base est de la forme (2), on en conclut que  $\mathfrak R^2$  divise [p]; il en est de même des puissances successives jusque  $\mathfrak R^k$ .

On trouve également des règles simples pour les bases et les produits des idéaux de normes quelconques. Enfin, on peut encore retrouver ainsi la formation de la différente ou idéal fondamental et la propriété des diviseurs du discriminant, seuls modules pour lesquels les congruences aient des diviseurs régulièrement multiples.

MÉCANIQUE ANALYTIQUE. — Sur la solution analytique du problème restreint des trois corps. Note de M. G. Armellini.

1. Dans son Mémoire sur le problème des trois corps (1), M. Sundman considère trois points  $m_0$ ,  $m_1$ ,  $m_2$  dénués d'impénétrabilité. Il appelle  $r_0$ ,  $r_1$ ,  $r_2$  les trois distances et il choisit une nouvelle variable indépendante  $\omega$  donnée par l'équation

(1) 
$$\frac{dt}{d\omega} = \left(1 - e^{-\frac{r_0}{l}}\right) \left(1 - e^{-\frac{r_1}{l}}\right) \left(1 - e^{-\frac{r_2}{l}}\right) \qquad (t = 0 \text{ pour } \omega = 0).$$

M. Sundman suppose que le moment de la quantité du mouvement du système ne soit pas nul et il démontre alors, quel que soit le nombre des chocs parmi les trois corps :

a. Qu'il existe une correspondance biunivoque et continue entre les valeurs réelles de t et les valeurs réelles de  $\omega$ ; et qu'on a  $\lim_{t=\pm\infty} \omega = \pm \infty$  et  $\lim_{t=\pm\infty} t = \pm \infty$ ;

b. Que les coordonnées et le temps t sont des fonctions de  $\omega$ , holomorphes dans une bande comprise entre deux droites parallèles renfermant l'axe réel.

Si l'on demande l'holomorphisme seulement aux environs de l'axe réel (ce qui est utile dans beaucoup de cas), on peut simplifier beaucoup l'expression de la dérivée du temps à l'égard de la variable indépendante. Je vais indiquer ici un exemple frappant, en démontrant que, dans le problème restreint, nous pouvons égaler cette expression à une fonction linéaire des distances  $r_2$ .

2. Supposons donc que la masse  $m_0$  soit infiniment petite et que  $m_1$  et  $m_2$  se meuvent circulairement autour de leur centre de gravité; prenons comme unité de longueur la distance  $m_1$   $m_2$ , comme unité de masse  $m_1 + m_2$ 

<sup>(1)</sup> Acta math., t. XXXVI.

et choisissons l'unité de temps de manière que le coefficient attractif devienne égal à 1. Appelons  $r_4$  et  $r_2$  les distances  $m_0m_1$  et  $m_0m_2$  et posons

(2) 
$$\frac{dt}{d\mu} = r_1 + r_2 - 1 \qquad (t = 0 \text{ pour } \mu = 0).$$

Je dis que:

3. A une valeur réelle de t correspond toujours une valeur réelle de  $\mu$  et inversement; et qu'on à  $\lim_{n\to\infty} \mu = \pm \infty$  et  $\lim_{n\to\infty} t = \pm \infty$ .

Pour le voir, appelons t, une valeur réelle du temps; si, de t = 0 jusqu'à  $t = t_1$ , il n'y a pas de chocs, le théorème est évident.

Dans le cas contraire, soit  $\tau$  l'instant où a lieu le premier choc : supposons, par exemple, entre  $m_0$  et  $m_1$ . Nous pourrons, avec M. Sundman, choisir  $\lambda$  de manière que, de  $t = \tau - \lambda$  jusqu'à  $t = \tau$ , on ait

$$|\sqrt{m_1}| < \left| \sqrt{r_1} \frac{dr_1}{dt} \right| \cdot \dots$$

On a donc

(4) 
$$|\mu_{t=\tau}| \leq \left| \int_{t=0}^{t=\tau-\lambda} \frac{dt}{r_1 + r_2 - 1} \right| + \left| \sqrt{m_1} \int_{t=\tau-\lambda}^{t=\tau} \frac{\sqrt{r_1}}{r_1 + r_2 - 1} dr_1 \right|.$$

Pour t=t la fonction dans la deuxième intégrale devient infinie d'ordre  $\frac{1}{2}$  à l'égard de  $r_1$ ;  $\mu_{t=t}$  est donc finie. Mais, comme on sait, de t=0 jusqu'à  $t=t_1$ , le nombre des chocs est certainement limité;  $\mu_{t=t_1}$  sera donc fini. En tendant t vers  $\pm \infty$ ,  $\mu$  tendra aussi vers  $\pm \infty$ ; en effet la quantité  $r_1+r_2-1$  peut, au plus, devenir infinie de premier ordre à l'égard de t. Inversement il s'ensuit qu'à chaque valeur finie et réelle de  $\mu$  correspond une valeur finie et réelle de  $\mu$  et qu'on a  $\lim_{t\to\infty}\mu=\pm\infty$ .

4. Les coordonnées de  $m_0$  et le temps sont des fonctions de  $\psi$  holomorphes aux environs de l'axe réel quel que soit le nombre des chocs.

J'imaginerai, comme le fait M. Sundman, nos corps dénués d'impenetrabilité et je supposerai aussi que  $m_0$  se meuve sur le plan de l'orbite de  $m_1$  et  $m_2$ , quoique cela ne soit pas nécessaire. Soit  $\mu_0$  une valeur réelle de  $\mu$  et  $t_0$  la valeur correspondante (toujours réelle et finie) de t. Si à l'instant  $t_0$ ,  $r_1$  et  $r_2$  sont différentes de zéro, les coordonnées de  $m_0$  et le temps sont évidemment développables en séries de puissances de  $\mu - \mu_0$ . Supposons, au contraire qu'une de ces distances, par exemple  $r_1$ , soit nulle et appelons  $\mathfrak S$  l'angle formé à chaque instant par le rayon vecteur  $r_1$  avec la droite  $m_1 m_2$ .

L'intégrale des forces vives nous donne

(5) 
$$\frac{dr_1}{d\mu} = \sqrt{\left(2h + r_1^2 + \frac{2m_1}{r_1} + \frac{2m_2}{r_2} - 2m_1r_1\cos\beta\right)(r_1 + r_2 - 1)^2 - r^2\left(\frac{d\beta}{d\mu}\right)^2},$$

où h est une constante, et l'on a

(6) 
$$r_2 = \sqrt{1 + r_1^2 - 2 r_1 \cos \Im}.$$

Mais, aux environs d'un choc, en posant  $\sqrt{r_1 = \rho}$ , on a, comme il est bien connu,

$$\mathfrak{I} = a_0 + a_1 \rho + \alpha_2 \rho^2 + \dots$$

(8) 
$$\frac{d\mathfrak{D}}{dt} = -\mathbf{1} + b_1 \rho + b_2 \rho^2 + \dots,$$

d'où

(9) 
$$\frac{d\mathfrak{F}}{d\mu} = (r_1 + r_2 - 1)(-1 + b_1\rho + b_2\rho^2 + \ldots).$$

Il s'ensuit que, d'après des calculs élémentaires,

(10) 
$$\frac{d\rho}{d\mu} = c_0 + c_1\rho + c_2\rho^2 + \dots$$

Par le théorème de Cauchy et par la condition (2) nous avons alors

(11) 
$$\rho^{2} = r_{1} = K_{2}(\mu - \mu_{0})^{2} + K_{3}(\mu - \mu_{0})^{3} + \dots, t = t_{1} + \chi_{3}(\mu - \mu_{0})^{3} + \chi_{4}(\mu - \mu_{0})^{4} + \dots.$$

On ne peut pas cependant déduire de ce raisonnement l'existence d'une bande de largeur constante. Mais le résultat obtenu est utile dans beaucoup de cas, et la simplicité de l'expression de  $\frac{dt}{d\mu}$  est précieuse.

ÉLECTRICITÉ. — Sur la résistance des limiteurs de tension à intervalle explosif. Note de M. Swyngedauw, transmise par M. A. Blondel.

Un limiteur de tension idéal doit satisfaire à plusieurs desiderata. Il faut notamment : 1° qu'une étincelle y jaillisse dès que la tension aux bornes de l'appareil à protéger dépasse une certaine valeur  $U_0$  déterminée à l'avance ; 2° que, pendant la durée de l'étincelle, la tension ne monte pas au delà de  $U_0$ ; 3° il faut que l'énergie du réseau qui passe par l'étincelle soit aussi

faible que possible. A la condition 2° correspond la détermination de la résistance efficace du limiteur.

La plus grande incertitude règne actuellement sur la valeur à donner à cette résistance et chaque constructeur propose des valeurs différentes, généralement de l'ordre de plusieurs milliers d'ohms pour des tensions de

10000 volts.

a. L'étude scientifique a été abordée par M. Giles, qui détermine cette résistance par cette condition de rendre impossible les oscillations du circuit simple constitué par l'association en série de la résistance du limiteur, l'inductance  $\ell$  d'une phase de l'alternateur et la capacité C de cette dernière supposée localisée à l'étoile. On trouve ainsi que la résistance doit être supérieure à  $R = 2\sqrt{\frac{\ell}{C}}$ .

Cette conception est rationnelle dans le cas où l'on envisage les instants qui suivent la rupture du courant par le disjoncteur de l'alternateur aux bornes duquel est branché le limiteur. Elle conduit à adopter pour cette résistance des valeurs très élevées de l'ordre de 10000 ohms, avec les

alternateurs actuels.

b. Si l'on considère l'oscillation libre du réseau branché sur l'alternateur, au moment de la fermeture de l'interrupteur, le système oscillant n'est pas aussi simple que celui considéré; on en a toutefois une idée schématique suffisante en le considérant comme formé d'un condensateur, de capacité égale à la capacité C' par rapport au sol d'une des lignes du réseau, et d'une double dérivation; l'un des circuits dérivés est constitué par l'inductance d'une phase de l'alternateur insérée en série avec la capacité de cette dernière; l'autre circuit dérivé est la résistance du limiteur en série avec celle de l'étincelle. Une résistance de l'ordre de R est tellement grande par rapport à l'impédance de l'alternateur que la presque totalité du courant oscillatoire du système passe par l'enroulement de l'alternateur; le shunt est inefficace.

La période du courant oscillatoire est alors celle d'un système formé par deux condensateurs en cascade, l'un de capacité égale à celle de la ligne, l'autre de capacité égale à celle de l'enroulement de l'alternateur, les deux armatures isolées de ces condensateurs étant jointes par l'inductance de l'alternateur et celle de la ligne.

Si l'on fait abstraction de l'inductance de la ligne, cette oscillation, à cause de la grande valeur de la capacité des lignes par rapport à celle des enroulements, a une période voisine de la période de résonance  $2\pi\sqrt{\xi C}$ , que M. Giles voulait éviter.

Pour réduire le courant qui parcourt l'alternateur dans ce cas dangereux, il faudrait donner au limiteur une résistance inférieure à la résistance équivalente de l'alternateur pour les courants oscillatoires considérés. C'est bien ce que montre l'expérience ('); cette résistance est considérablement plus petite que celle déterminée par la formule de M. Giles.

c. Outre cette oscillation de la tension entre bornes et terre il y a lieu de considérer l'oscillation de la tension entre bornes, car lorsque deux étincelles éclatent simultanément à deux limiteurs, le système des lignes connectées entre elles par les deux phases correspondantes de l'alternateur en étoile et ces dernières shuntées par les résistances des limiteurs, forme un nouveau système oscillatoire qu'on peut considérer schématiquement comme constitué par un condensateur, de capacité égale à celle entre lignes, aux bornes duquel est branchée une double dérivation, dont l'une des branches est formée par les deux phases en série et l'autre par le limiteur.

Si l'on désigne par l'l'inductance des deux enroulements en série, par i' le courant qui y passe, par R' la résistance totale des limiteurs insérée entre lignes, par i'' le courant qui y circule, par C' la capacité entre lignes du réseau, par i le courant de décharge, on peut écrire, en choisissant convenablement les signes et désignant par u' la tension entre bornes,

(1) 
$$i = \iota' + \iota'' = -C' \frac{du'}{dt},$$
(2) 
$$u' = \ell \frac{di'}{dt} = R' i''.$$

On déduit de ces équations :

$$\frac{d^2u'}{dt^2} + \frac{1}{R'C'}\frac{du'}{dt} + \frac{u'}{\xi'C'} = 0.$$

La tension u' ne sera pas oscillante si

$$R' < \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\xi'}{C'}}$$

On se rend compte aisément que R' est considérablement plus petite que celle R proposée par M. Giles, en observant que si \( \x' \) est de l'ordre de grandeur de \( \x' \), au contraire C' est considérablement plus grand que C.

Cette résistance est de l'ordre d'une centaine d'ohms pour les alternateurs et les réseaux modernes.

<sup>(1)</sup> GILES, Bulletin de la Société internationale des Électriciens, janvier 1911.

C. R., 1914, 2° Semestre. (T. 158, N° 4.)

Or, pour de pareilles résistances le limiteur laisserait passer un courant tel que l'arc amorcé ne s'éteindrait plus.

Afin d'éviter ce dernier inconvénient et de conserver une résistance suffisamment faible pour être vraiment efficace pendant la surtension, il y a lieu d'insérer en dérivation un certain nombre de limiteurs, par exemple sous la forme indiquée dans la soupape Giles.

ÉLECTRICITÉ. — Sur la possibilité d'un arc alternatif dans la vapeur de mercure. Note de MM. Eugène Darmois et Maurice Leblanc fils, présentée par M. E. Bouty.

On sait depuis Cooper Hewitt que l'arc au mercure dans le vide fonctionne comme soupape pour le courant alternatif.

Cette découverte a permis la réalisation du convertisseur à vapeur de mercure, appareil qui, aux points de vue du rendement et de la puissance, ne le cède en rien actuellement aux commutatrices.

Le convertisseur comprend comme pièce principale l'ampoule, où l'on a fait un vide aussi avancé que possible. Dans les convertisseurs pour courant alternatif monophasé, l'ampoule porte deux électrodes en charbon ou en fer (anodes) et une électrode en mercure (cathode). Les deux anodes sont reliées respectivement aux deux extrémités du secondaire d'un transformateur, le point milieu du secondaire (pôle négatif du convertisseur) est relié à la cathode (pôle positif) à travers les appareils d'utilisation et par l'intermédaire d'une bobine de self. Une fois l'arc allumé l'ampoule laisse seulement passer le courant dans le sens anode-cathode; pendant une alternance, le courant passe d'une anode à la cathode; pendant l'autre alternance, il passe par l'autre anode; il conserve ainsi au sortir de la cathode un sens constant.

Le voltage continu donné par le convertisseur est un peu inférieur à la moitié du voltage secondaire du transformateur. Il existe actuellement des appareils donnant une tension continue de 5000 volts avec une seule ampoule, ce qui correspond entre anodes à une tension alternative de 12000 volts efsicaces. Le courant redressé atteint 6 à 7 ampères. Entre cathode et anode, le courant est insignifiant (inférieur à 10<sup>-5</sup> ampère).

La découverte de Cooper Hewitt semblait entraîner comme conséquence l'impossibilité d'un arc alternatif dans la vapeur de mercure et par suite la construction d'une lampe à mercure à courant alternatif (¹).

<sup>(1)</sup> Il existe actuellement des lampes à vapeur de mercure fonctionnant sur circuit

Il semblait qu'un tel arc ne serait possible que pour des voltages très élevés et des fréquences beaucoup plus grandes que les fréquences industrielles (¹). Nous avons réussi à trouver des conditions où il est possible de maintenir, pour de basses fréquences et des voltages modérés, un arc alternatif dans la vapeur de mercure. Nous décrirons une expérience simple qui permet de réaliser un tel arc.

Le tube employé (en quartz) est semblable à celui que nous avons décrit précédemment pour la lampe en quartz sans espace vide intérieur (²). Le tube où doit se produire l'arc (diamètre 12<sup>mm</sup>; longueur 25<sup>cm</sup>) a ses deux extrémités rapprochées au contact et soudées sur deux réservoirs à mercure (électrodes) qui sont en communication avec l'atmosphère. Le tube est plein de mercure au début de l'expérience. Les deux électrodes sont reliées aux deux pôles d'une source alternative à 50 périodes donnant au minimum 600 volts. On intercale en série avec le tube une self-induction permettant de réduire le courant de court circuit à 2,5 ampères environ. Il suffit, pour allumer l'arc, de rompre la colonne de mercure en son milieu (en faisant bouillir le mercure de la façon décrite). L'arc s'allume et peut occuper toute la longueur de la boucle; il brûle ainsi sous une pression supérieure de quelques centimètres à la pression atmosphérique. Nous donnerons les caractéristiques suivantes relatives à une expérience:

Volts circuit alternatif	800 volts
Volts aux bornes de la self	620 »
Volts aux bornes de l'arc	350 »
Gourant dans l'arc	2,1 ampères
Consommation dans l'arc	630 watts
Intensité lumineuse environ	3000 bougies
Consommation spécifique en watts par bougie	0,21 watt

Aux deux points de vue, consommation et puissance lumineuse, cet arc est tout à fait comparable aux meilleurs arcs à courant continu.

alternatif. Ces lampes sont de véritables convertisseurs à vapeur de mercure. Un modèle avec tube en verre a été décrit par l'un de nous (Revue électrique, 7 février 1913). Un modèle avec tube en quartz a été décrit par F. Girard (Electrotechnische Zeitschrift, 4 juillet 1912).

<sup>(1)</sup> D'après d'anciennes expériences d'Arons (Wied. Ann., t. LVII, p. 185), il serait impossible de rallumer un arc au mercure à courant continu en appliquant de nouveau la tension  $\frac{1}{100000}$  de seconde après l'extinction.

<sup>(2)</sup> E. DARMOIS et M. LEBLANC (Société française de Physique, séance du 11 juin 1912).

Le tracé des courbes de courant et de tension montre qu'on a affaire à un véritable arc alternatif, les deux alternances étant séparées par une période d'extinction qui, dans les conditions de l'expérience ci-dessus, est d'environ 4 1000 de seconde.

L'obtention d'un tel arc n'est pas limitée au cas de la lampe spéciale décrite plus haut. Il est possible d'amorcer un arc entre deux électrodes séparées par un espace vide. L'amorçage de l'arc dans ce cas, aussi bien que son fonctionnement normal une fois la lampe allumée, présentent des particularités que nous nous occupons d'éclaircir.

ÉLECTRICITÉ. — Sur les couples à flammes chlorées. Note de M. G. Moreau, présentée par M. E. Bouty.

Quelques corps, en particulier le chlore et le brome, mélangés aux gaz des flammes, ont la propriété de modifier notablement la force électromotrice d'un couple à flammes.

## I. La série (1)

Pt nu - Flamme F<sub>1</sub> - Flamme F<sub>2</sub> - Pt recouvert d'oxyde alcalino-terreux

possède une force électromotrice, comprise, suivant l'oxyde, entre 0,55 et 0,70 volt, le platine nu étant positif, les flammes identiques et pures, et les électrodes à 1400°. Si dans la flamme F<sub>1</sub>, qui touche le platine nu dont la température ne change pas, on pulvérise de l'eau bromée, la force électromotrice augmente avec la concentration en brome jusqu'à une valeur limite supérieure d'environ 0,55 volt à la valeur initiale. Elle retombe à cette valeur initiale dès que la flamme redevient pure. Avec le chlore on observe une variation semblable et la même limite. Le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, mélangés au gaz qui alimente la flamme F<sub>1</sub>, agissent de façon analogue.

## II. Pour la série mixte (2)

Pt nu - Flamme F<sub>1</sub> salée - Flamme F<sub>2</sub> pure - Pt oxyde,

<sup>(1)</sup> Moreau, Comptes rendus, 17 nov. 1913.

<sup>(2)</sup> Moreau, Comptes rendus, 1er déc. 1913.

qui diffère de la précédente par l'introduction d'une vapeur saline dans F<sub>1</sub>, la force électromotrice croît également par le mélange du corps actif et de la vapeur saline. Voici les valeurs de l'augmentation maxima ΔE observées sous l'action du chloroforme, avec différents sels de potassium, l'oxyde étant la chaux. La concentration C du sel est évaluée en molécule-litre de la solution vaporisée dans la flamme :

K <sup>2</sup> CO <sup>3</sup>	C = 1	$\Delta E = 0.56 \text{ v}$	olt
кон	1	0,49	))
KAzO3	16	0,58	'n
KCl	I	$_{0,53}$	»
KBr	$\frac{1}{2}$	0,52	»
KI	I	0,62	))

Quel que soit le sel, la variation limite est sensiblement la même, 0,55 volt. Avec le chlorure de carbone, on trouve aussi cette valeur.

III. L'explication du phénomène découle du fait suivant : La série (')

présente une force électromotrice de 0,55 volt, donnée par la formule  $E=\frac{J_P}{e}$  où  $J_r$  est la demi-force vive moyenne normale d'un corpuscule de charge e, qui sort du platine chaud. Cette force électromotrice diminue et tend vers zéro, dès que l'un des corps actifs est introduit dans la flamme. Celui-ci s'oppose à la sortie des corpuscules et annule  $J_P$ . J'avais déjà signalé antérieurement (²) le fait analogue, que le rayonnement corpusculaire des oxydes alcalino-terreux est diminué par le chlore et le brome. Dans les couples des paragraphes I et II, le rayonnement de l'électrode de platine est annulé par le corps actif, et la force électromotrice augmente de la même valeur  $\frac{J_P}{e}$ .

IV. Pour la mesure de J<sub>P</sub> avec la série mixte à flamme salée, on peut craindre une variation du contact des deux flammes par le corps actif. Celui-ci, en effet, modifie la conductibilité d'une flamme pure ou salée dans

<sup>(1)</sup> Loc. cit. (1re note).

<sup>(2)</sup> Annales de Chimie et de Physique, 8e série, t. XXIV, 1911.

une proportion variable avec la nature du sel. Avec les sels de sodium, l'ionisation devient cinq fois plus grande; elle est doublée pour les sels alcalinoterreux. Elle est faiblement diminuée chez les sels de potassium et de rubidium. Il se produit en même temps, fait déjà signalé par plusieurs observateurs, une variation notable du spectre d'émission de la flamme. Pour n'avoir pas à se préoccuper du contact, il vaut mieux se servir des séries à sels de potassium. On trouve ainsi les nombres du Tableau ci-dessus. Ils conduisent, pour la vitesse moyenne d'émission des corpuscules du platine, à la valeur  $\frac{4,4.10^7}{\text{cm:sec}}$ , qui concorde avec celle obtenue dans l'étude des couples à électrode froide (¹).

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur les températures minima de recuit. Note de MM. Hanriot et Lahure, présentée par M. H. Le Chatelier.

Les lois du recuit sont mieux connues que celles de l'écrouissage. Elles ont été étudiées par un grand nombre de chercheurs dont les principaux sont : Thurston, Praslon, A. Le Chatelier, Charpy, Grard, Rose.

La méthode la plus habituellement suivie par ces auteurs consistait à déduire les progrès du recuit des variations que subissent la charge de rupture ou l'allongement de fils ou de lames de métal écroui chauffés à des températures croissantes.

L'un de nous a montré précédemment que les variations des charges de rupture ou d'allongement n'offrent que peu de sensibilité pour les faibles écrouissages; aussi ai-je pensé qu'il serait intéressant de reprendre l'étude du recuit en suivant ses variations par des mesures de dureté à la bille.

Nous avons retrouvé par cette méthode les principales lois du recuit déjà formulées par nos prédécesseurs et qui peuvent se résumer ainsi :

1° Le recuit n'est pas un phénomène instantané; il tend vers une limite qui n'est atteinte qu'au bout d'un temps souvent fort long et qui caractérise la température de recuit.

2º Lorsqu'on fait varier celle-ci, le recuit est d'autant plus complet et d'autant plus vite atteint, que la température est plus élevée.

<sup>(1)</sup> Loc. cit. (1re note).

La conséquence de cette dernière loi est que, dans l'industrie aussi bien que dans les expériences de laboratoire, on a tendance à exagérer les températures de recuit, sans doute pour en diminuer la durée. Dans ce qui va suivre, nous avons, au contraire, cherché à déterminer les températures minima où commence le recuit.

Celles-ci varient avec l'écrouissage initial du métal. Nous avons recuit complètement des lames d'argent pur, puis nous les avons soumises à des passes, au laminoir, variables pour chacune d'elles, de façon à leur communiquer des écrouissages différents, puis nous les avons chauffées à températures déterminées pendant 4 heures en notant leurs variations de dureté.

Température	_		Dur	etés à la	bille.		
en degrés C.			J	~		, -	0 /
15	77,5	65, 5	57,7	<b>5</b> 0	48	41,5	28,4
78	77,5	65,5	57, 7	<b>5</b> 0	48	41,5	28,4
100	74,1	65,5	57,7	5o	48	41,5	28,4
III	60,5	60, 5	57,7	<b>5</b> 0	48	41,5	28,4
137	49,8	55, 5	55, 5	<b>5</b> 0	48	41,5	28,4
142	37,6	53, 3	49,6	48	48	41,5	23,4
158	36	50,5	49,6	46	46	41,5	28,4
210	35,3	ί6, r	43	43	44,5	40, 2	28,4
222	27	36,4	40,2	40,2	41,6	37,6	))

On voit par ce Tableau que les températures de début du recuit sont beaucoup plus basses qu'on ne pourrait le supposer, puisque l'argent le plus écroui est déjà modifié à la température de 100° maintenue pendant 4 heures; de plus, la température du début varie considérablement avec l'écrouissage initial; dans l'expérience ci-dessus, elle a varié de 100° à 210°.

Le métal le plus écroui présente une particularité spéciale: non seulement il commence à se recuire à la température la plus basse, mais son recuit s'accélère au point que, à égalité de température, sa dureté est inférieure à celle des métaux précédemment moins écrouis que lui.

Le zinc et l'aluminium ont présenté des phénomènes analogues.

Nous nous sommes alors demandé si la durée de 4 heures que nous avions adoptée pour déterminer la limite inférieure du recuit était suffisante et si une chauffe plus longue ne pourrait pas encore l'abaisser.

Nos expériences ont porté sur le zinc et l'argent. Des lames de ces métaux, fortement écrouies, étaient chauffées à température invariable pendant des temps croissants; à chaque fois, on mesurait les duretés de ces lames. Voici les résultats obtenus avec le zinc :

		L	uretes à la b	ille.	
Durées.	66°.	78°.	100°.	125°.	200°-
0	32,2	30,4	33, i	32,2	34,2
10 minutes	))	))	x	31,3	26,3
20 n	))	»	33,τ	30,4	24,2
40 »	n	n	31,3	29,5	23,5
ı heure	<b>»</b>	»	30,4	27,7	22,9
2 heures	))	<b>)</b> ) -	29,5	26,3	22,4
3 »	33	30,4	28,6	25,3	21,3
4 »	<b>»</b>	3o	26,3	24,5	, »
5 »	))	20,5	<b>»</b>	»	k
9 » ·····	))	27,7	w	1)	))
13 »	))	26,3	»	);	ď
τ5 »	32, 2	26,3	26,3	24,5	21,3

On voit combien il importe de prolonger la durée de la chauffe pour constater le recuit à basse température. Si nous nous étions contentés de chauffer pendant 3 heures, nous aurions conclu qu'à 78° le zinc n'est pas modifié, tandis qu'au bout de 13 heures il a subi un recuit considérable; l'argent se comporte de même : une lame, d'une dureté de 57,7, n'a pas varié par un recuit de 7 heures à 100°; au bout de 14 heures, sa dureté était devenue 49,6 et s'est maintenue à ce chiffre après une chauffe de 50 heures.

CHIMIE MINÉRALE. — Sur les chlorures d'iridium.

Note de M. MARCEL DELÉPINE, présentée par M. Armand Gautier.

Dans une Note antérieure, j'ai montré que diverses substances, désignées sous les noms de tétrachlorure, trichlorure hydraté et trichlorure anhydre d'iridium, avaient en réalité des formules différentes de celles qu'on leur assigne ('). Depuis, j'ai entrepris sur ces soi-disant chlorures, ainsi que sur le chlorure préparé par Leidié dont je ne m'étais pas occupé, un certain nombre de recherches que je vais résumer. Les expériences, dont il est question, ont été commodément exécutées au moyen du four tubulaire de M. Armand Gautier (2), muni d'un pyromètre à couple fer-constantan.

I. En premier lieu, j'ai traité par le gaz chlorhydrique une des ces poudres jaunes qu'on obtient par action de l'acide sulfurique sur les chloro-

<sup>(1)</sup> M. Delépine, Comptes rendus, t. 153, 1911, p. 60.

<sup>(2)</sup> A. GAUTIER, Comptes rendus, t. 130, 1900, p. 628.

iridites. Je rappelle que Claus (¹) croyait que c'était du trichlorure anhydre, alors que ce sont des substances complexes où entrent, à côté du chlorure d'iridium, de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfurique et de l'eau, en quantités variables avec les circonstances de la préparation. L'un de ces corps, préparé à 200°, fut donc porté à 200°, 300°, 400°, 450°, 500° dans un courant de gaz chlorhydrique sec pendant une heure au moins. Il en résulta, sans grand changement de couleur, des variations progressives de composition qui se traduisirent par le départ de l'acide sulfurique, de presque toute l'eau et presque tout l'acide chlorhydrique que contenait le composé initial en plus de Ir Cl³, de sorte que la composition se rapprocha de plus en plus de cette dernière formule. Voici quelques analyses:

·	300° (1 h.).	400° (6 h.).	450° (1 h. 5).	500° (1 h.).	Calculé pour Ir Cl³.
Ir pour 100	•	64,05	63,93	64,25	64,47
Cl pour 100	35,79	35,5o	35,49	35,39	35,53

A 600°, il y a un commencement de décomposition avec dégagement de chlore et formation d'un mélange de métal réduit et de chlorure d'iridium anhydre, insoluble.

Il semble que les corps obtenus, même à 500°, ne sont pas du chlorure anhydre, mais des corps limites de formule IrCl³, mHCl, nH²O, où n et surtout m sont de petites fractions de l'unité, suivant mon opinion qu'il s'agit de chlorures condensés comparables aux oxydes condensés (fer, zinc, iridium, etc.).

Les chlorures obtenus jusqu'à 500° se distinguent notamment du chlorure anhydre par leur hygroscopicité et leur solubilité, propriétés qui font défaut chez ce dernier chlorure. Leur solubilité n'est pas immédiate; suivant la température où ils ont été préparés, il faut, à froid, de 2 à 4 jours pour qu'on la perçoive et une huitaine pour qu'elle soit complète; au bain-marie bouillant, la dissolution est perceptible au bout de 8 à 10 minutes et achevée après environ deux fois ce laps de temps.

II. Les solutions aqueuses des chlorures préparés à 400°, 450°, 500° peuvent être concentrées; le résidu peut être redissous et évaporé de nouveau à froid ou à chaud, sans qu'il y ait de perte d'acide chlorhydrique.

<sup>(1)</sup> A. CLAUS, J. f. prakt. Chem., [1], t. 80, 1860, p. 80.

On obtient ainsi une masse noire sous une épaisseur suffisante, faiblement hygroscopique, dont la composition, après dessiccation à 100°, est très voisine de Ir Cl³, 1,5 H²O.

Le chlorure irideux hydraté est soluble en jaune verdâtre dans l'eau et l'alcool; il se conduit vis-à-vis du nitrate d'argent comme un acide en donnant un précipité de composition IrCl³, AgOH (à 110°), ce qui s'interprète aisément, ainsi que je l'ai déjà proposé, par la tautomérisation d'un H²O en (OH)H acide.

Les solutions traitées par l'eau de chlore se colorent en vert bleu; bouillies avec l'acide chlorhydrique ou un chlorure alcalin, elles donnent rapidement les réactions de l'acide chloro-irideux ou de ses sels. A froid, ces transformations paraissent demander un temps considérable. Il y a là tout un chapitre de cinétique qui ferait ressortir maints rapprochements entre la chimie de l'iridium et celle des composés organiques.

III. Les chlorures dont il est question en I ayant une couleur claire, il m'a semblé peu probable que le chlorure irideux anhydre préparé par Leidié (¹), en faisant passer du chlore à 440° sur le chloro-iridate d'ammonium et décrit par lui comme une matière vert noirâtre, fût ce chlorure pur. En fait, j'ai constaté qu'à 420°, 440°, 450° et 500°, les produits obtenus ont une couleur très foncée, mais cela est dû à ce qu'ils contiennent un peu de tétrachlorure (moins de 1 pour 100 de chlore actif par KI); tandis qu'à 600° on arrive au chlorure Ir Cl³ de couleur jaune marron clair.

La couleur foncée est bien due à de l'iridium tétravalent, car les chlorures qui la présentent sont ramenés à la couleur marron par divers réactifs; notamment, la solution d'iodure de potassium les attaque avec misé en liberté d'iode; l'hydrogène gazeux à 60°-65° les change en chlorure de couleur claire avec dégagement d'acide chlorhydrique formé aux dépens du chlore qui excède Ir Cl³.

Je m'occupais, subsidiairement, de la chloruration directe de l'iridium, lorsqu'une publication de MM. Wöhler et Streicher sur ce sujet m'a dispensé de poursuivre ces recherches (²). J'indiquerai seulement que ces auteurs disent, comme Leidié, que le chlorure irideux anhydre est inattaqué par les alcalis; il faut préciser, dans ce cas, en disant alcalis peu concentrés, car

<sup>(1)</sup> E. Leidie, Comptes rendus, t. 129, 1899, p. 1249.

<sup>(2)</sup> L. Wöhler et S. Streicher, Berichte der d. chem. G., t. XLVI, 1913, p. 1578 et 1720.

les alcalis très concentrés, au bain-marie, transforment rapidement ce chlorure en oxydé bleu d'iridium soluble dans l'acide chlorhydrique.

PÉTROGRAPHIE. — Sur le rôle de la magnésie dans les cycles sédimentaires. Note de M. Michel Longchambon, présentée par M. Pierre Termier.

J'ai cherché à montrer, dans une Note précédente ('), que la formation des dolomies pyrénéennes sédimentaires semble en relation avec les érosions intenses qui ont suivi les phases orogéniques calédonienne et hercynienne. Une telle liaison entre la sédimentation carbonatée magnésienne et les phases de plissement me paraît assez générale et susceptible, en outre, d'interprétation. La démonstration de cette proposition implique la nécessité d'éliminer avec soin les dolomitisations accidentelles, filoniennes ou hydrothermales, et de distinguer, dans les descriptions, les dolomies véritables des calcaires plus ou moins magnésiens, appelés souvent dolomies. Je dois donc me contenter d'esquisser ici une démonstration. D'autre part, j'élimine pour le moment les plissements américains, bien qu'ils soient très suggestifs, car leur compréhension implique un examen critique, par trop long, des Mémoires de Daly (2) et des conséquences qu'en a tirées Steidtmann (3) pour l'origine des dolomies. Je prendrai donc des exemples en Europe:

A. Phase post-huronienne. — Au-dessus des grès de Torridon, en Écosse, repose la puissante série, en grande partie dolomitique, des calcaires de Durness. Dans le nord de la Norvège, le système de Raipas est un complexe formé de quartzites, de schistes argileux et de dolomies.

Les formations siluriennes carbonatées sont, par contre, très généralement calçaires.

B. Phase post-calédonienne. — Les plissements post-gothlandiens sont suivis d'une sédimentation détritique intense qui a accumulé, pendant le Dévonien, les grès rouges des régions nord-atlantiques et, d'une façon plus générale, des arkoses, grès et poudingues, un peu partout pendant l'Eodévonien. La sédimentation carbonatée, qui

<sup>(1)</sup> MICHEL LONGCHAMBON, Sur la sédimentation carbonatée et la genèse des dolomies dans la chaîne pyrénéenne (Comptes rendus, t. 158, 1914, p. 131).

<sup>(2)</sup> R.-A. Daly, The Evolution of Limestone (Bull. Geol. Soc. of America, t. XX, 1909).

<sup>(3)</sup> E. STEIDTMANN, The Evolution of Limestone and Dolomite (The Journal of Geology, t. XIX, nos 4 et 5, 1911).

commence surtout avec la transgression mésodévonienne, donne une proportion importante de *dolomie*, soit sous forme de lentilles dans les schistes, soit sous forme de bancs épais qui envahissent des étages entiers (Livonie, Courlande, Massif schiteux Rhénan, Montagne Noire, Pyrénées).

La proportion de carbonate de magnésie diminue beancoup dans le Dinantien et les calcaires dolomitiques sédimentaires semblent manquer dans le Moscovien.

G. Phase post-hercynienne. — C'est à ce moment que commencent les plissements hercyniens, bientôt suivis d'une érosion énergique. Les conséquences ne tardent pas à s'en faire sentir : tandis qu'en Saxe on rencontre, dès le Stéphanien, une puissante série de schistes rouges, dans la Russie centrale et le Timan, la mer ouralienne dépose des dolomies sur les calcaires crayeux ou oolithiques moscoviens. Puis les schistes et grès rouges permiens couvrent des surfaces considérables et lorsque la sédimentation devient moins détritique, que les carbonates peuvent prendre une certaine importance, c'est le Zechstein puis le Trias avec leurs masses puissantes de dolomies. Ce facies envahit, en de très nombreux points, le Rhétien et l'Hettangien. Dans le nord de l'Espagne et les Pyrénées, où le principal plissement primaire ne s'est produit qu'après le Permien inférieur, il y a un décalage des phénomènes. Le facies grès rouge envahit une partie du Trias et l'influence de ces apports tardifs d'éléments de désintégration se traduit par les schistes et les calcaires magnésiens du Lias pyrénéen, par les dolomies liasiques de l'Aragon, puis par les dolomies bajociennes et bathoniennes des Pyrénées.

Au contraire, après la grande extension continentale, sans mouvements orogéniques importants, de la fin du Jurassique, les diverses transgressions marines crétacées sont caractérisées par des formations carbonatées calciques.

Je pense qu'il y a dans ces faits, même grossièrement schématisés, des coıncidences qui doivent retenir l'attention et il me paraît, en outre, que l'influence des phases orogéniques peut s'interpréter assez simplement, en s'appuyant sur un certain nombre de propositions que je me contente d'énoncer:

- 1º Les sédiments qui, à un moment donné, se déposent dans la mer sont empruntés, en dernière analyse, aux masses continentales. Leurs éléments sont emmenés en dissolution ou entraînés en suspension.
- 2º Sous l'action des eaux atmosphériques, les roches sont lessivées et perdent facilement leur chaux, qui est finalement amenée à la mer. La magnésie et les alcalis sont bien déplacés aussi, mais ces bases ne partent que très difficilement; elles entrent dans des édifices nouveaux et plus stables (talc, serpentine, zéolithes, ...) (¹).

<sup>(1)</sup> Voir en particulier P. Termier, Sur le graduel appauvrissement en chaux des roches éruptives basiques de la région du Pelvoux (Comptes rendus, t. 124, 1897,

3º Ces phénomènes de simple lessivage des continents sont surtout importants pendant les phases de grande extension continentale, mais sans hauts reliefs, c'est-à-dire éloignées des périodes orogéniques. Il en résulte un enrichissement de la mer en sels de chaux, et les transgressions marines qui succèdent à de telles phases doivent être caractérisées par une sédimentation carbonatée surtout calcique.

4º Après une phase de plissements intenses, il se produit une énergique désintégration mécanique des roches et un important entraînement en suspension des éléments de celles-ci; en outre, une attaque chimique de ces masses énormes de matériaux variés les amène à l'état d'un résidu de quartz, de sesquioxyde de fer et d'argile, donnant ainsi naissance aux grès et schistes rouges. Un rôle capital dans cette action doit être joué par l'eau de mcr, dont le pouvoir dissolvant sur les silicates est beaucoup plus grand que celui de l'eau atmosphérique (²). Il en résulte, de toute façon, que la plus grande partie des bases que renfermaient les roches passe en dissolution (chaux, magnésie, alcalis).

5° La mer, s'étant enrichie non plus seulement en chaux, mais aussi en magnésie, pourra déposer à la fois du carbonate de chaux et du carbonate de magnésie. Leur combinaison molécule à molécule sera facilitée par le fait qu'elle est exothermique.

Il ne résulte d'ailleurs pas forcément, de ce qui précède, qu'il doive se produire un enrichissement général de la mer en magnésie; il se peut fort bien que cette base, extraite de son support siliceux, n'ait agi que localement, dans le voisinage immédiat des amas détritiques ou, plus ou moins loin, à la faveur des courants marins.

6° Les considérations précédentes ne préjugent en rien des réactions intermédiaires qui ont amené finalement la constitution de la molécule CO³Ca—CO³Mg et qui sont du domaine de la Chimie expérimentale. Elles montrent seulement qu'on doit envisager comme probables des variations périodiques dans les proportions relatives des sels contenus dans la mer.

p. 633); Sur l'élimination de la chaux par métasomatose dans les roches éruptives de la région du Pelvoux (Bull. Soc. Géol. Fr., 3° sér., t. 26, 1898, p. 164).

<sup>(1)</sup> J. Joly, Expériences sur la dénudation par dissolution dans l'eau douce et dans l'eau de mer (C. R. Cong. géol. intern., Paris, 1900, p. 774).

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — La présure du Rhizopus nigricans. Note de M. Maurice Durandard, présentée par M. Gaston Bonnier.

Beaucoup de moisissures coagulent le lait, et notamment l'Aspergillus niger, le Sterigmatocystis nigra, le Penicillium glaucum, divers Mucor, le Rhizopus Delemar et le Rhizopus nigricans.

Dans un travail récent, M. Sée a indiqué les temps nécessaires à la coagulation d'un lait acide, neutre ou alcalin sur lequel ont été ensemencés quelques-uns de ces champignons.

Le Rhizopus nigricans, entre autres, a coagulé en 7 jours le lait neutralisé, c'est-à-dire placé dans les conditions où peut être admise la présence d'une présure (¹).

Poursuivant nos expériences sur les diastases des Mucorinées, nous avons été amené à notre tour à rechercher chez le Rhizopus nigricans la présure et les lois de son action, selon la méthode décrite dans une Note antérieure (2). Cette technique nous a permis d'opérer avec le suc, dilué et filtré, de la moisissure, et de manier la diastase elle-même, appliquant ainsi à son étude les procédés habituellement employés dans ce genre de recherches.

Trois voiles adultes, lavés, pesant après fort essorage 515,55, ont été broyés à la molette et exprimés à la presse. Le jus diastasifère obtenu a été filtré et ajouté à 5<sup>cm³</sup> de lait bouilli (préalablement sensibilisé par Ca Cl²) selon les proportions : 3<sup>cm³</sup>, 2; 1<sup>cm³</sup>, 6; 0<sup>cm³</sup>, 8; 0<sup>cm³</sup>, 4; 0<sup>cm³</sup>, 2; 0<sup>cm³</sup>, 1; 3<sup>cm³</sup>, 2 bouillis, dans des tubes A, B, C, D, E, F, G. Tous les mélanges étaient ramenés au même volume par les quantités complémentaires de jus bouilli. Portés au thermostat à 50°, ils ont coagulé dans les temps suivants : A, 1<sup>m</sup>2<sup>s</sup>; B, 2<sup>m</sup>24<sup>s</sup>; C, 6<sup>m</sup>; D, 12<sup>m</sup>; E, 24<sup>m</sup>; F, 48<sup>m</sup>; G, après 7 heures, pas de coagulation. L'acidité à la phénolphtaléine, exprimée en liqueur normale sulfurique, était de 0<sup>cm³</sup>, 29, dont 0,12 pour les 3<sup>cm³</sup>, 2 de jus et 0,17 pour les 5<sup>cm³</sup> de lait.

Dans une deuxième expérience nous avons réduit les quantités de diastase en diluant le jus au quart dans de l'eau chlorurée sodique à 20 mol-mg par litre. L'acidité du mélange est tombée de ce fait à ocm³, 20. Dans ces conditions moins favorables, la coagulation a été beaucoup plus lente : a a demandé 20m, b 41m, c 132m. A la dose

<sup>(1)</sup> Lorsque des moisissures poussent sur le lait, on peut observer dans certains cas une coagulation locale à la partie supérieure du liquide, au contact du voile. Cette coagulation est due à une plus grande concentration en acide oxalique excrété par le champignon. C'est là une cause d'erreur qu'il est nécessaire de signaler.

<sup>(2)</sup> Durandard, L'amylase du Rhizopus nigricans (Comptes rendus, septembre 1913).

 $o^{cm^3}$ ,  $f_{+}(d)$ , les phases de la coagulation sont trop lentes pour permettre l'évaluation exacte du temps, qu'on peut limiter cependant entre 5 et 7 heures. Sept heures après la mise au thermostat, e et f n'ont pas coagulé. Ils y sont laissés pendant toute la nuit, et e est trouvé coagulé environ 22 heures après le début de l'expérience.

Influence de la température. — Un liquide diastasifère obtenu dans les mêmes conditions que précédemment, avec cette variante que chaque voile a été broyé sous 15<sup>em³</sup> d'eau chlorurée sodique, a servi à établir l'influence de la température.

Des tubes contenant 5°m³ de lait bouilli sensibilisé par CaCl² et 3°m³, 2 de liquide diastasifère ont été portés respectivement aux températures suivantes: 10°, 20°, 30°, 35°, 40°, 45°, 50°, 55°, 60°, 65°. Les coagulations ont demandé les temps suivants: 10°, après 7 heures, pas de coagulation; 20°, 48m; 30°, 21m; 35°, 11m; 40°, 10m; 45°, 8m15°; 50°, 7m45°. A 55°, l'extrême lenteur de la coagulation ne permet pas d'en préciser le temps; un granité excessivement ténu apparaît vers la fin de la sixième heure, mais la coagulation n'est complète que plusieurs heures après l'apparition de ce granité. A 60° et à 65°, il n'y a pas de coagulation après 7 heures.

Les tubes qui avaient été soumis pendant 7 heures aux températures de 10°, 60°. 65° sont alors portés à 50°. Le tube ex-10° coagule instantanément et le coagulum se prend en bloc presque immédiatement. S'il m'est permis d'employer une image, c'est une coagulation explosive. Les tubes ex-55° et ex-60°, retirés après 15 heures à 50°, n'avaient pas subi la moindre modification.

A quoi doit être imputée l'extrême rapidité de la coagulation du tube ex-10°? A une action de la présure à 10°, ou à une influence favorable du froid sur la diastase elle-même, influence qui se manifestera lorsqu'on mettra cette diastase en présence du lait à la température optima? Pour éclaircir ce point, nous avons fait l'expérience suivante : un tube A contenant 5 cm3 de lait bouilli sensibilisé + 3cm3,2 de liquide diastasifère, un tube B contenant seulement 5em de lait bouilli sensibilisé, un tube C contenant seulement 3cm3, 2 de liquide diastasifère, ontété, le lendemain, laissés pendant le même temps que la veille à une température de 10°. Puis le contenu de C a été ajouté à celui de B, et les deux tubes portes immédiatement à 50°. Le tube A a présenté la coagulation explosive. Le tube BC a coagulé en 8 minutes. Avant l'expérience, un essai A' de la puissance diastasique de la liqueur avait donné 11 minutes comme temps de coagulation. Remarquons en passant que la diastase, vieille de 24 heures, avait perdu de sa puissance. Il se passe donc, à 10°, sous l'influence de la diastase, des phénomènes d'ordre physique mettant les molécules de caséine dans un état d'équilibre tel que leur agrégation ultérieure à 50° devient instantanée. Et cela suffit probablement à expliquer la coagulation explosive. Mais si l'on compare les temps de A

et de A', on voit aussi que la température de 10° agit favorablement sur les liquides séparés, diminuant de plus d'un quart le temps nécessaire à la coagulation. Nous sommes en droit de supposer que cette influence favorable s'exerce sur la diastase, et ceci est à rapprocher des faits signalés par Wiesner et montrant l'influence excitatrice qu'exercent sur la germination des graines les températures extrêmes.

De cette étude nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1° Il existe une présure, et même très active, dans le mycélium du Rhizopus nigricans. Cette présure, qui obéit à la loi de Segelck-Storch pour des doses suffisantes, s'en écarte sensiblement pour des doses très faibles.

2º Son action, optima à 50°, presque aussi intense à 45°, est encore très grande à 45°, puis diminue rapidement pour être apparemment nulle à 10°. Cette dernière température provoque cependant dans le mélange des modifications d'ordre physique qui le rendent instantanément coagulable à 50°. Au-dessus de l'optimum, la puissance diastasique choit, à 55°, de façon telle que la coagulation demande plus de cinquante fois le temps nécessaire à 50°. A 60°, la diastase est complètement détruite.

Nous avons également trouvé dans le mycelium du Rhizopus nigricans une caséase très active qui fera l'objet d'une étude ultérieure.

CHIMIE VÉGÉTALE. — Sur la présence, dans des feuilles et dans des fleurs ne formant pas d'anthocyane, de pigments jaunes pouvant être transformés en anthocyane. Note de M. RAOUL COMBES, présentée par M. Gaston Bonnier.

A la suite de mes recherches relatives, d'une part, au passage d'un pigment jaune extrait des feuilles vertes d'Ampelopsis hederacea (Vignevierge) au pigment anthocyanique rouge contenu dans les feuilles d'automne de la même plante et, d'autre part, à la transformation inverse, j'ai entrepris de faire sur d'autres plantes des études comparables de façon à déterminer si les faits que j'ai mis en évidence quant à la formation des pigments anthocyaniques dans la Vigne-vierge peuvent s'étendre à d'autres végétaux.

Les travaux dont je vais résumer les résultats ont eu pour but de rechercher:

1° Si une plante appartenant à une famille différente de celle dont fait partie la Vigne-vierge, et produisant comme cette dernière un pigment anthocyanique pendant la saison froide, renferme dans ses feuilles vertes un pigment jaune susceptible d'ètre transformé en anthocyane par réduc-

tion. [Les recherches ont porté sur les feuilles de Ligustrum vulgare (Troène), récoltées à fin de novembre, lorsqu'elles sont encore vertes.]

- 2º Si une plante dont les feuilles ne rougissent pas renferme également un pigment jaune pouvant être transformé en anthocyane par réduction. (Les recherches ont porté sur les feuilles de la variété de Vigne à raisins blancs Chasselas doré qui restent vertes pendant toute la période de végétation active, ne produisent pas de pigment anthocyanique en automne et tombent colorées en jaune. En même temps que les feuilles du Chasselas doré récoltées un peu avant la chute, au début de novembre, lorsqu'elles sont déjà jaunes en partie, j'ai traité des feuilles de la variété de Vigne à raisins rouges Petit Bouschet, qui au contraire rougissent très fortement en automne, et ont été récoltées un peu avant la chute, au moment où elles sont très rouges, de manière à pouvoir comparer entre eux les pigments extraits des feuilles des deux variétés ainsi que leurs produits d'oxydation et de réduction.)
- 3° Si, enfin, une plante à fleurs jaunes produit dans ses fleurs un pigment jaune susceptible d'être également transformé en anthocyane. (Les recherches ont porté sur les fleurs jaunes de *Narcissus incomparabilis*.)

Les résultats de ces recherches ont été les suivants :

- 1º J'ai extrait des feuilles vertes de Troène un pigment jaune brun cristallisé en aiguilles, présentant un grand nombre des propriétés du pigment de même couleur que j'ai isolé des feuilles vertes de Vigne-vierge, et se transformant, comme ce dernier, par réduction au moyen de l'amalgame de sodium en milieu acide, en un pigment rouge que j'ai obtenu cristallisé en aiguilles et ayant les caractères d'une anthocyane.
- 2º J'ai extrait des feuilles jaunes de *Chasselas doré* un pigment jaune brun, cristallisé en aiguilles, présentant également un grand nombre des propriétés du pigment de la Vigne-vierge et produisant par réduction un pigment anthocyanique rouge que j'ai obtenu cristallisé.

J'ai extrait d'autre part des feuilles rouges du Petit Bouschet un pigment anthocyanique cristallisé qui, traité par l'eau oxygénée, se transforme en un pigment jaune brun que j'ai également obtenu cristallisé.

Le pigment jaune extrait du *Chasselas doré* et le pigment rouge artificiel en dérivant, le pigment rouge naturel du *Petit Bouschet* et le pigment jaune artificiel en dérivant commencent à se décomposer entre 174° et 179°; la fusion instantanée a lieu entre 223° et 228°. Les pigments

naturels et artificiels présentent des caractères chimiques semblables, mais on ne peut prévoir avec ces seules données si l'oxydation du pigment rouge de la variété à feuilles rouges donne naissance à un pigment jaune identique à celui de la variété à feuilles vertes ou seulement voisin de ce pigment, et si la réduction du pigment jaune de cette dernière variété produit une anthocyane identique à celle de la première ou seulement voisine. L'analyse des quatre corps peut seule répondre ces questions.

3º J'ai extrait du périanthe de Narcisse un pigment cristallisé en aiguilles groupées en rosettes et colorées en jaune clair.

Réduit par l'amalgame de sodium en milieu acide, ce composé donne naissance à un pigment rouge présentant les réactions des anthocyanes.

Les conclusions à tirer de ces résultats sont les suivantes :

n° Les faits nouveaux relatifs à la formation des pigments anthocyaniques mis en évidence dans mes recherches chimiques sur les feuilles d'Ampelopsis hederacea ne sont pas particuliers à cette plante. Le Troène qui rougit en hiver renferme, comme la Vigne-vierge, dans ses feuilles vertes un pigment jaune se transformant en pigment rouge par réduction. La variété de Vigne Petit Bouschet renferme en automne, dans ses feuilles rouges, un pigment rouge se transformant en pigment jaune par oxydation.

2º Les feuilles de variétés de Vignes qui ne produisent pas naturellement de pigment rouge (*Chasselas doré*) renferment cependant un pigment jaune qui peut être transformé en pigment rouge par réduction.

3º Enfin ces faits ne sont même pas particuliers aux feuilles. Ils s'étendent également aux fleurs. Les fleurs jaunes de Narcisse renferment un pigment jaune qui, par réduction, se transforme en pigment rouge.

PHYSIOLOGIE. — De la décroissance, en fonction des intensités d'excitation, du rapport de la période latente à la période totale d'établissement pour les sensations lumineuses. Note de M. Henri Piéron, présentée par M. A. Dastre.

On sait que, jusqu'à une certaine limite, assez rapidement atteinte, l'intensité d'une sensation croît avec la durée d'excitation : il y a une phase d'établissement de la sensation, dont la longueur décroît quand l'intensité excitatrice augmente.

La loi de décroissance établie par Charpentier pour les sensations lumineuses est de forme  $y = \frac{a}{\sqrt[4]{x}}$ , où nous appelons y le temps et x l'intensité d'excitation, a étant une constante.

Or c'est une loi de même forme que j'avais dégagée de résultats expérimentaux fournis par G.-O. Berger (1) pour des temps de latence des réactions motrices à des excitations lumineuses d'intensités croissantes (2).

Comme, dans ces temps de latence, il y a une part sensiblement fixe et indépendante des intensités excitatrices (associations centrales, parcours d'inffux, temps perdu du muscle, etc.), on a, en outre de la partie décroissante, fonction de l'intensité, une constante K formant limite.

La formule d'interpolation était  $y = \frac{a}{\sqrt[4]{x}} + K$ .

J'ai vérifié par des recherches nouvelles la validité de cette formule, en employant le photoptomètre de Polack, masqué, dans la chambre noire, par un volet adapté au tachistoscope de Wundt, et pouvant découvrir un point lumineux de 1<sup>mm</sup> de diamètre. Les mesures furent faites avec le chronoscope de Hipp, l'œil étant à 50<sup>cm</sup> du point éclairé, après adaptation d'une demi-heure à l'obscurité.

Voici, à côté des valeurs expérimentales obtenues par Berger et Cattell l'un sur l'autre (l'intensité minima ne correspondant au seuil qu'approximativement), les valeurs que j'ai obtenues chez deux sujets, à partir du seuil, exactement déterminé ( $^3$ ), en comparant à ces valeurs celles fournics par le calcul au moyen de la formule précédente (en appelant x les intensités d'excitation évaluées en multiples du seuil, y, les valeurs observées et  $y_2$  les valeurs calculées, en centièmes de seconde).

<sup>(1)</sup> Berger a publié les résultats de recherches faites en collaboration avec Cattell, et dans lesquelles les deux auteurs servirent de sujets.

Cattell publia dans le Brain les données que Berger publia de son côté dans les Philosophische Studien; mais les valeurs de Cattell sont systématiquement inférieures de  $\frac{3}{100}$  de seconde à celles de Berger, sans que les raisons de la différence apparaissent dans les indications techniques fournies par les deux auteurs. Nous avons adopté les valeurs de Berger, parce que ce sont celles qui sont citées par Wundt, dans le laboratoire de qui furent faites les expériences.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, t. 154, 1912, p. 998.

<sup>(3)</sup> Le seuil était fourni, sur la plage circulaire de verre dépoli de 1<sup>mm</sup> de diamètre, avec la petite lampe à incandescence sous 4 volts du photoptomètre, par une surface d'ouverture de l'œil-de-chat Blondel de 0<sup>mm</sup>, 2×0<sup>mm</sup>, 04, ce qui donnait à la plage un éclat de 66 milliardièmes de bougie environ par millimètre carré.

В	(Вет	RGER ET	CATTELL	).	•	C (Be	RGER ET	CATTELI	۱).
	a = 1	14, K	= 19,8.					K = 15,8	•
x.		$y_i$ .	<b>γ</b> <sub>2</sub> .	Écarts.		x.	${\mathcal Y}_{1^{\bullet}}$	${\mathcal Y}_2.$	Écarts
	I	33,8	33,8	0		1	28, 1	28, r	Ö
	7	26,5	27,1	0,6		7	20,5	22,2	-1,7
28		23,8	24,7	-0,9	-	23	19,0	20,1	— r , r
128		23,0		+0,4		133	17,8	18,2	<b>0,</b> 4
315	5	22,2	21,8	+0,4		315	17,7	17,6	+o, ı
1000		22,5	•	+r,3	3	000	17,3	17,0	+0,3
$x_1 > 1$			<del></del>		$x_1$	> 1000	16,5	<u> </u>	
$x_2 > x_1$	$(\infty)$	19,8	19,8	0	$x_2 >$	$x_1(\infty)$	15,8	15,8	О .
Écar	t mo	yen po	ur 100 :	2,3	. H	Ccart mo	yen po	ur 100 :	2,3.
		A	•				В.		
	a =	25,	K = 21	•		a = i	o, ]	K=20.	
x.		10 2	y <sub>2</sub> .	Ecarts.	x.	${\mathcal Y}_1$ .		Y₂•	Écarts.
I		,96	46,0	0,04	I	30,0	2 3	0,0	+0,02
2	-		40,92	—ı,26	2	27,4	0 2	7,94	-0,54
10			32,62	-0.93	10	24,4	3 2	4,64	-0,21
250			24,96	-+-0,04	250	22,2	3 <b>2</b>	г,58	+0,65
1000	24,		23,50	+0.81	1000	20,6	4 2	1,0	-0.36
10000	21,	94	22,16	-0,22	12000	20,7	8 20	0,43	+0.35
Éca	rt mo	yen po	our 100 :	1,7	Éc	art moy	en pou	r 100 : 1	,4

On voit que la formule d'interpolation adoptée en première approximation est assez satisfaisante dans tous les cas, bien que les valeurs absolues présentent de notables différences individuelles.

On a alors, pour exprimer la décroissance de la période latente de la sensation la loi  $y = \frac{a}{\sqrt[3]{x}}$ , tandis que celle de la décroissance de la période

d'établissement est approximativement, d'après Charpentier,  $y = \frac{a}{\sqrt[4]{x}}$ 

De fait, Charpentier indique une série de valeurs correspondant à des unités exprimées en unités arbitraires, et auxquelles nous allons comparer les valeurs qu'on peut calculer d'après la formule (les temps observés  $y_1$  et calculés  $y_2$  étant exprimés en centièmes de seconde):

C.	7 = 200.		
x.	$y_1$ .	${\mathcal Y}_2$ .	Écarts.
4		6, 18	+0.02
25	4,2	3,87	+0.33
100	2,3	2,73	o,43
400	1,7	1,93	-0,23
900	1,2	1,58	o,38
Ecart move	ו יווסמ מי	00.85	•

L'application de la formule aux valeurs expérimentales n'est évidemment qu'approximative; mais on peut accepter provisoirement cette relation, et, dès lors, il devient possible de comparer la phase infraliminaire, la phase latente, à la phase supraliminaire de la période totale d'établissement. En effet, au seuil, la phase d'établissement (') se confond avec la période latente, et l'on a ainsi deux courbes partant d'un même point.

Comme Charpentier indique qu'au seuil la durée de la période croissante est de 0<sup>sec</sup>, 20, nous pouvons, par extrapolation, déterminer à peu près la valeur de l'excitation correspondant au seuil par rapport aux unités arbitraires qu'il a utilisées. On trouve pour le seuil une intensité de 0,035; en faisant cette intensité égale à 1, nous pouvons comparer les phases latentes aux phases de croissance totale d'après les formules  $y = \frac{a}{\sqrt[3]{x}}$  et  $y = \frac{a}{\sqrt[3]{x}}$ . Nous trouvons les valeurs suivantes, en appelant  $y_l$  et  $y_e$  les temps de latence et les temps d'établissement exprimés en centièmes de seconde, et A la proportion pour 100 du temps de latence :

x.	$y_{l}.$	${\cal Y}_e {f \cdot}$	A.
ı (0,035)	20,0	20,0	100
114,28 (4)	6,18	4.12	66,6
714,28 (25)	3,87	$_{2},35$	60,7
2857,1 (100)	$_{2},_{7}3$	1,41	51,6
11428,5 (400)	$_{1,93}$	0,88	45,6
25714,28 (900)	1,58	0,67	42,1

La part du temps de latence dans la période d'établissement décroît en raison inverse de la racine douzième des intensités d'excitation :

$$y = \frac{a}{\sqrt[12]{x}}.$$

Il y a là évidemment une approximation encore grossière, et indirecte, mais qui donne cependant déjà des renseignements sur l'allure, dans sa totalité, de la phase croissante de la sensation lumineuse par rapport au seuil de cette sensation.

<sup>(1)</sup> Nous entendons ici par période d'établissement la période croissante jusqu'au maximum d'intensité de la sensation; avec des excitations brèves, la période d'établissement se poursuit encore après la fin de l'excitation.

PHYSIOLOGIE. — Sucre protéidique du plasma sanguin. Note de MM. HENRI BIERRY et Albert Ranc, présentée par M. A. Dastre.

Des recherches antérieures ont montré qu'il existe dans le sang total, dans le sérum, dans le plasma (¹) du sucre engagé en combinaison, sucre dont la présence ne peut être manifestée qu'après scission de la molécule complexe qui le renferme et rupture de la liaison qui dissimule sa fonction aldéhydique.

Ces combinaisons hydrocarbonées du sang résistent, in vitro, à l'action de la glycolyse qui fait disparaître le sucre libre, mais sont rompues à chaud par les acides minéraux, et le sucre réducteur libéré devient ainsi dosable par les procédés ordinaires (2).

Si l'on coagule le sang ou le plasma par la chaleur, et qu'on soumette le filtrat débarrassé des albuminoïdes à l'action des acides minéraux, on ne constate aucune augmentation de pouvoir réducteur; il en est de même avec le filtrat obtenu après précipitation des protéiques du sang ou du plasma par l'alcool ou l'acétate mercurique. Pour ces raisons nous avons été amenés à rejeter l'assertion qu'il pouvait se trouver des glucosides ou des sucres hydrolysables dans le sang. Les substances génératrices de sucre ne peuvent pas non plus être constituées par du glycogène, comme on l'a soutenu, car si elles sont respectées par des solutions de potasse étendues et chaudes, elles sont au contraire détruites par les solutions de potasse qu'on utilise pour les dosages du glycogène. Nous avons dû également éliminer l'hypothèse de composés glycuroniques.

Il restait à envisager le sucre comme faisant partie de molécules protéiques. C'est à cette dernière conception que nous nous sommes arrêtés après examen des faits cités et de faits d'ordre chimique et physiologique que nous allons exposer.

On trouve, chez un même animal, au point de vue du sucre combiné (les substances génératrices de sucre existant surtout dans le plasma) des différences entre le plasma artériel et le plasma veineux correspondant, le dernier en renferme plus que le premier. Parallèlement, les teneurs en substances protéiques de ces plasmas sont différentes, le plasma veineux est

<sup>(1)</sup> H. BIERRY et L. FANDARD, Comptes rendus, t. 156, 1913, p. 2010, et t. 158, 1914, p. 61.

<sup>(2)</sup> H. Bierry et L. Fandard, C. R. Soc. Biol., 8 juin et 13 juillet 1912.

plus riche en matières albuminoïdes que le plasma veineux correspondant. Les prises de sang ont été faites à la carotide et à la jugulaire chez le cheval (¹) et le chien. L'écoulement était réglé de telle sorte qu'on puisse recueillir dans le même temps une quantité sensiblement égale de sang artériel et veineux. Chez le chien, des prises furent faites simultanément à l'artère et à la veine fémorale du même membre. Le sang était fluoré à 3 pour 1000. On a tenu compte de la teneur en eau en faisant l'extrait sec à 112°-115°; les poids de sucre combiné et d'albumine ont été ramenés à 1000° d'eau pour les divers plasmas.

D'autre part, nous avons préparé par les méthodes classiques les divers albuminoïdes du plasma : fibrinogène, sérumglobuline, sérumalbumine. Les protéiques étaient précipités par les sels neutres, puis coagulés par la chaleur et lavés à fond par l'eau distillée bouillante. Nous avons aussi préparé ces albuminoïdes par précipitation soit par l'acétone, soit par l'alcool. Après contact avec l'acétone étendue ou l'alcool, ces albuminoïdes ont été traités par l'éther, l'alcool chaud, le chloroforme et l'eau bouillante; après dessiccation ils donnaient la réaction de Molisch et fournissaient du

sucre par hydrolyse (2).

Ces faits montrent que pour une part, tout au moins, le sucre fait partie des substances protéiques : sérumglobuline, sérumalbumine, du plasma. Des expériences en cours nous permettent de penser que le sucre peut aussi faire partie de molécules moins complexes, de polypeptides qui seraient précipités en même temps que les autres albuminoïdes du plasma et entraînés avec eux. En tout cas, le sucre engagé en combinaison fait partie des molécules protéiques et nous proposons de lui donner le nom de sucre protéidique.

Nous avons dosé dans le plasma sanguin de divers animaux (cheval, chien, poulet) les albuminoïdes et le sucre protéidique, et établi le rapport  $\frac{N_P}{S_P}$  du poids de l'azote protéique (obtenu par le Kjeldahl) au poids du sucre protéidique.

Voici quelques chiffres extraits des résultats d'une série d'expériences :

<sup>(1)</sup> Nous remercions M. Bourdelle, professeur à l'École d'Alfort, qui a bien voulu nous procurer du sang de cheval.

<sup>(2)</sup> MM. Piettre et Vila ont mis obligeamment à notre disposition un peu de la sérine qu'ils ont obtenue par un procédé nouveau (Comptes rendus, 29 décembre 1913). Cette sérine par hydrolyse acide a fourni aussi du sucre réducteur, en faible quantité.

Plasma artériel pour 1000cm² d'eau				Plasma veineux pour 1000c <sup>m3</sup> d'ea	u -
	Protéiques.	Sucre protéidique.	$\frac{N_P}{S_P}$ .	Sucre. Protéiques protéidique	$\frac{N_P}{\overline{S}_P}$
Chien .	•	1,67 1,05	6,9 9,1	Cheval 80,4 1,79 Chien 66,2 1,24	$6\overset{\circ}{,}7 \\ 8,5$
Poulet.	38,8	1.78	3		

On voit que le sucre entre en quantités différentes dans la constitution moléculaire des protéides du plasma des animaux d'espèces différentes. On observe aussi chez des animaux de même espèce des variations de moindre importance dont il sera néanmoins intéressant de rechercher les causes.

Conclusions. — Il existe dans le plasma sanguin des divers animaux du sucre protéidique en quantités variables. Alors que les substances protéiques (nucléo-albumines, nucléotides de Levene et Jacobs) extraites des divers organes : foie, pancréas, etc., donnent naissance à des pentoses : xylose, ribose, etc., les albuminoïdes sanguins fournissent du glucose par hydrolyse. Ces considérations jointes à celles tirées des variations du sucre protéidique permettent de considérer ce dernier comme un des termes de passage des substances albuminoïdes aux hydrates de carbone. Des expériences ultérieures permettront d'établir son rôle dans la glycogénie à l'état normal et dans divers états pathologiques.

EMBRYOGÉNIE. — Sur les analogies de structure qui existent entre l'ovaire de certains Insectes (les Collemboles) et celui de certains Crustacés entomostracés (les Chirocéphales). Note de M. Lécaillon, présentée par M. Henneguy.

J'ai décrit avec détails, dans des travaux qui remontent à une douzaine d'années, les particularités remarquables qui s'observent dans l'ovaire de ces petits Insectes très communs, mais à organisation relativement simple, que les entomologistes désignent sous le nom de Collembolesou de Podurides. Au lieu d'être constitués, comme ceux des autres Hexapodes, par des gaines ovigères où les œufs sont déposés en série linéaire comme les grains d'un chapelet, les ovaires de Collemboles représentent de simples poches dans lesquelles sont placés les oogonies, les oocytes et les cellules vitellogènes. Ici chaque oocyte n'est pas entouré d'une enveloppe folliculaire, et

les cellules vitellogènes n'ont pas la disposition régulière qu'elles revêtent, par rapport aux oocytes, chez les autres Insectes. La zone germinative n'occupe pas l'extrémité antérieure de l'organe reproducteur femelle, mais demeure dans sa région moyenne.

Enfin, et c'est là un des caractères essentiels des Collemboles, la paroi ovarienne, formée fondamentalement d'une assise de cellules épithéliales groupées en syncytium, envoie, entre les éléments de la poche ovarienne, des prolongements qui s'anastomosent et constituent un réseau intraovarien plus ou moins développé.

Mais si les ovaires des Collemboles diffèrent beaucoup de ceux des autres animaux de la classe à laquelle ils appartiennent, j'ai reconnu récemment qu'ils ressemblent, au contraire, à différents titres, à ceux d'un petit Crustacé entomostracé de la famille des Branchipodides : le Chirocephalus stagnalis Shaw (1). Voici les principales de ces ressemblances :

r° Chez le Chirocéphale, les deux ovaires ont la forme de deux longues poches situées dans l'abdomen, de chaque côté du tube digestif, et s'étendant à peu près de l'extrémité postérieure du corps jusqu'à la région thoracique.

Les sections transversales de ces poches ne sont pas circulaires, mais très allongées dans le sens dorsoventral, surtout aux stades avancés de l'évolution de l'ovaire.

Comme chez les Collemboles, les organes reproducteurs femelles conservent leur situation primitive jusqu'à l'époque de leur plein développement et ne passent pas dans la région dorsale du corps.

2º La paroi ovarienne, chez les Chirocephalus, est constituée exactement comme chez les Collemboles. Elle est formée, en effet, de cellules dont les corps cytoplasmiques sont unis en un syncytium limité, à la périphérie de l'ovaire, par une membrane basale. Du syncytium partent de nombreux prolongements cytoplasmiques qui s'étendent, dans la poche ovarienne, entre les éléments qui s'y trouvent et forment un réseau intraovarien. A mesure que l'ovaire grossit, l'épaisseur de la paroi augmente notablement, les noyaux cellulaires deviennent plus volumineux et le réseau intraovarien se développe davantage. Il est manifeste que ce réseau joue un rôle analogue à celui qui est dévolu à cette formation dans l'ovaire des Collemboles,

<sup>(1)</sup> Les exemplaires que j'ai étudiés provenaient du «laquet » d'Oncet (Hautes-Pyrénées), où ils avaient été recueillis, à une altitude de 2200m, par M. Despax, préparateur au laboratoire d'Histoire naturelle de la Faculté de Toulouse.

c'est-à-dire intervient dans les phénomènes de nutrition qui siègent dans

l'ovaire pendant le développement des ovules.

3º La zone germinative forme, chez les Chirocephalus, une mince bande appliquée contre la paroi ovarienne et s'étendant sur toute la longueur de l'organe. Il y a ici une différence avec ce qu'on rencontre chez les Collemboles, où la zone germinative occupe toujours, non pas la longueur entière de l'ovaire, mais une faible étendue de celui-ci. Cette différence ne doit pas être considérée comme importante, car chez diverses espèces de Collemboles, la zone germinative du testicule est exactement placée comme celle de l'ovaire du Chirocéphale, alors que celle de l'ovaire des mêmes Collemboles conserve la disposition habituelle.

4º Dans l'ovaire du Chirocéphale, on trouve des cellules ovulaires proprement dites et des cellules nourricières, comme chez les Collemboles. De plus, ces éléments sont groupés, les uns par rapport aux autres, d'une manière analogue à celle qui s'observe chez les Collemboles. Souvent on trouve, comme chez ces Insectes, des cellules vitellogènes, plus ou moins

enfoncées dans la région périphérique de l'ovule.

Les vésicules germinatives des ovules rappellent aussi celles des Collemboles; elles paraissent, sur les préparations, plus claires que les noyaux des cellules nourricières, présentent un certain nombre de granulations chromatiques arrondies et sont de taille souvent bien plus petite que celle des noyaux des cellules nourricières dont le corps cytoplasmique est cependant beaucoup plus petit, aux stades avancés de l'évolution des oocytes, que le corps de l'ovule. Enfin on trouve, contre la paroi ovarienne, aussi bien des ovules que des cellules nourricières, de sorte que, pas plus chez le Chirocéphale que chez les Collemboles, on n'est en droit de regarder la différenciation des oocytes primitifs en ovules définitifs et cellules nourricières comme due à ce que la nutrition de ces deux dernières catégories d'éléments se ferait inégalement bien.

Les faits qui viennent d'être signalés démontrent que l'ovaire des Collemboles est plus voisin, à des points de vue importants, de celui de certains Crustacés que de celui des autres Insectes. On sait que les zoologistes considèrent les Phyllopodes, groupe de Crustacés dans lequel les Chirocéphales trouvent place, comme « les descendants les moins modifiés des types anciens » (Claus). Cette manière de voir donne plus d'intérêt encore aux analogies étroites qui existent entre l'ovaire de certains de ces Phyllopodes et celui des Collemboles, ces derniers étant aussi considérés comme des

Insectes ayant conservé des caractères très primitifs.

GÉOLOGIE. — Sur la géologie du djebel Filfila (Algérie). Note de M. L. JOLEAUD, présentée par M. H. Douvillé.

M. Termier (1), à la suite d'une étude pétrographique détaillée des granites du Filfila et des Beni-Toufout, a émis l'hypothèse que certains massifs de roches cristallophylliennes du littoral numidien proviendraient du métamorphisme de l'Éocène supérieur. Pour M. Ficheur (2), au contraire, les calcaires seraient liasiques, les schistes archéens et précambriens.

Ayant repris récemment l'étude géologique du Filfila, j'ai pu compléter les observations faites par M. Termier sur le métamorphisme des calcaires liasiques. A la carrière de Bou-Dib, ils sont injectés de tourmaline; plus au Nord-Est, dans la tranchée du chemin de l'oued El-Aneb, ils sont transformés, sur une étroite bande, en pyroxène, tandis qu'un peu plus loin ils se chargent de grenats. Depuis la galerie minière ouverte entre les reliefs cotés 568 et 586, jusqu'à celle située à la limite des concessions du Filfila et du Fendek, l'on peut suivre une véritable barre de pyroxène, qui forme l'axe des mamelons cotés 586, 459 et 437: sur ces deux derniers points, le pyroxène passe au calcaire que recoupent les tranchées du chemin des carrières. Cette zone pyroxénique n'est pas, comme la première, en relation apparente avec le granite, mais elle se relie certainement à lui en profondeur. Les deux grands affleurements granitiques du kef Sidi-Ali-el-Hadjel et du kef Sfa seraient raccordés par elles vers le Sud-Est, comme ils le sont vers le Nord-Ouest par les petits pointements granitiques de l'ancienne maison Cabaroc.

Les amas granitiques du Filfila formeraient ainsi une auréole autour des calcaires liasiques qui constituent un brachyanticlinal orienté du Nord-Ouest au Sud-Est entre l'aïn Tahar-Lindina et l'aïn Rouman. Dans le prolongement de ce pli, les mêmes calcaires réapparaissent, à 10<sup>km</sup> au Sud-Est, près de la maison Gaultier et se développent vers le djebel Safia, en dessinant plusieurs anticlinaux dirigés NW-SE. Localement, ces calcaires cessent d'être marmoréens et renferment des Bélemnites, notamment près de la pointe des Ruines-Saintes et au koudéat Toumiet. Pas plus que ceux-ci, les calcaires marmoréens du Filfila ne sauraient, dès lors, être rattachés au

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 10 février 1902 et 2 février 1903.

<sup>(2)</sup> Bulletin Soc. géol. France, 4° série, t. III, 1903, p. 407.

Nummulitique : comme les calcaires de même facies de la chaîne Numidique, ils doivent être rapportés au *Lias*.

Dans la zone d'interruption des affleurements calcaires, entre l'aïn Rouman et la maison Gaultier, s'étend un lambeau de micaschistes, qui va de Chir Allah au djebel Sebaa-Koudiat. Par le djebel El-Hallia, il se rattache aux schistes de Philippeville. Ces micaschistes sont séparés des schistes nummulitiques simplement silicifiés et durcis du Filfila, par une puissante assise de conglomérats, où sont remaniés gneiss, micaschistes, calcaires liasiques, et où s'intercalent des assises argileuses et gréseuses. Il est donc impossible de confondre, dans un même système géologique, les schistes nummulitiques du Filfila et les micaschistes de la région de Philippeville. Les premiers, bien caractérisés par l'intercalation, vers leur base, de schistes calcareux, transformés partiellement en schistes pyroxéniques, appartiennent au Nummulitique moyen et supérieur. Les seconds, remarquables par les nombreux filonnets de quartz qui les recoupent en tous sens, se rattachent, par des lambeaux situés près de Robertville, de Lannoy, d'Auribeau et de Gastu, aux schistes de même facies de la chaîne Numidique; comme eux (1), ils sont sûrement antérieurs à l'Anthracolithique.

Les micaschistes du Filfila forment un anticlinal orienté NNE-SSW. Ils semblent avoir déterminé, à leur rencontre avec l'anticlinal liasique NW-SE, un broyage de la barre calcaire. Au Sud-Est du mamelon culminant des carrières, la retombée Nord-Est de l'anticlinal liasique est seule conservée et limitée par un réseau de cassures. Dans son prolongement vers le Sud-Est, se produit un laminage qui donne naissance à un faisceau de plis imbriqués. Ceux-ci sont jalonnés par les pointements calcaires de la carrière Bou Dib et de la mine d'El Hallia, de Dar Taleb et de Bou Aziz, de l'aïn Mbradi et du mamelon situé au sud du siphon de la conduite de l'aïn Marbouba, enfin des coteaux 459, 437 et du chalet Dra-ed-Dib.

Ces plis imbriqués dévient vers le Sud-Ouest, lorsqu'ils arrivent au voisinage de l'anticlinal NNE-SSW des schistes paléozoïques. Leurs strates n'en restent pas moins couchées, d'une façon générale, vers le brachyanticlinal NW-SE du Filfila. Il semble donc que les dislocations qui affectent les calcaires liasiques de cette montagne soient venues se mouler sur un angle de rebroussement de plis préexistants, antérieurs vraisemblablement à la fin du Paléozoïque.

<sup>(1)</sup> L. Joleaud, Etude géologique de la chaîne Numide et des monts de Constantine, 1912, p. 59 et suiv.

Les galeries minières du Fendek, qui sont situées dans cet angle de rebroussement, ont traversé, d'abord, de l'oligiste, ensuite de l'oligiste mélangé à de la pyrite, dans les schistes nummulitiques, puis dans les micaschistes. Dans le Sud-Est de la concession du Filfila, l'hématite, avec de la pyrite à la base, se rencontre au contact des calcaires marmoréens (ou du pyroxène) et des schistes nummulitiques. La pyrite (parfois remplacée par des pseudomorphoses d'hématite) et l'oligiste reparaissent au voisinage des granites du kef Sfa et de la maison Cabaroc. Enfin la galerie minière d'El-Hallia, qui fait face à une apophyse granitique du kef Sidi-Ali-el-Hadjel, a recoupé d'abord de l'hématite, entre les calcaires et les schistes, puis de la pyrite au milieu de schistes très métamorphisés; des puits forés dans le sol de cette galerie ont aussi atteint la pyrite entre l'hématite et les calcaires.

L'hématite et l'oligiste du Filfila doivent résulter de l'oxydation de la pyrite, à laquelle elles passent généralement en profondeur; entre les mines d'El-Hallia et du Fendek, cette pyrite semble devoir rejoindre, dans le soussol, les amas granitiques qui raccordent les affleurements du kef Sidi-Ali-el-Hadjel et du kef Sfa.

GÉOLOGIE. — Sur la constitution géologique de la partie septentrionale du département du Var. Note de M. J. REPELIN, présentée par M. Pierre Termier.

Le raccordement des Alpes avec les Pyrénées par la Provence est aujourd'hui universellement admis. Il est dès lors tentant de chercher si, comme les deux grandes chaînes, la région montagneuse provençale ne présente pas de grandes nappes de charriage en dehors de celles du Beausset et de la Sainte-Baume. La liaison plus apparente que réelle des plis couchés multiples qui accidentent la région du Var avait amené Marcel Bertrand à la conception de la grande nappe de la basse Provence. Cette hypothèse n'a pas été reprise; mais MM. Haug et Léon Bertrand ont tenté récemment d'établir l'existence d'une seule grande nappe dans la région située à l'ouest de Draguignan (¹). On peut remarquer d'abord que cette hypothèse

<sup>(1)</sup> Les limites et la racine de cette nappe ont été précisées par les auteurs dans deux Notes à l'Académie (Comptes rendus, t. 154, 15 janvier 1912, p. 147 ct t. 154, 19 février 1912, p. 542). Voir aussi Carte géologique détaillée de la France, feuille de Draguignan.

ne nous dispenserait pas d'admettre, dans cette région, au voisinage de Fox-Amphoux, des plis avec chevauchement, d'ailleurs aussi importants que dans la région Lorgues-Salernes, et absolument analogues à ceux-ci qu'on propose de réunir pour en former une nappe unique. Les faits d'observation seuls pourraient donc nous faire accepter cette hypothèse d'une hardiesse tentante, mais ils ne paraissent pas se prêter à son adoption, et les objections surgissent en foule. Je ne parlerai que de celles qui s'appuient sur des observations personnelles anciennes ou récentes.

La nappe, d'après M. Léon Bertrand, doit être enracinée dans le sud de la vallée de Caramy; ses racines vers l'Est seraient donc bien au sud de Carabasse, du Thoronet et du Luc. Les grands affleurements triasiques, compris entre Lorgues, Carcès et le Thoronet, font assurément partie de cette nappe. Or ils se relient d'une manière incontestable avec les plateaux triasiques compris entre Lorgues et Vidauban. Il faudrait donc, de toute nécessité, que ces plateaux, eux aussi, soient en recouvrement, ce qui, de l'avis de tous, ne peut pas être envisagé. Quelle que soit l'importance de cette objection, qui suffirait à elle seule à faire abandonner la séduisante hypothèse de la nappe, telle qu'elle est proposée, il est nécessaire d'examiner avec quelques détails les difficultés qui se présentent pour en fixer les limites.

La région des Bessillons, de Cotignac, de Salernes, montre d'une manière incontestable des chevauchements vers le Nord de plusieurs kilomètres en certains points, mais ces plis couches se terminent vers Lorgues; et le Trias entre Lorgues et Entrecasteaux ne peut en aucune façon être considéré comme superposé au Jurassique du nord des Salettes. Il faudrait, encore une fois, trouver une limite entre ce Trias et le Trias autochtone des plateaux compris entre Vidauban et Lorgues; or les affleurements sont en continuité absolue. Il y a plus, le Crétacé supérieur à faciès garumnien repose normalement, au Nord, vers Tavernes, sur le Jurassique autochtone. Or, entre Barjols et Varages, il vient, avec sa couverture de Jurassique, provenant du pli de Fox Amphoux, chevaucher le Trias de la nappe.

Non loin de la ce même Trias est recouvert en concordance presque rigoureuse par le Tertiaire de Varages, relevé par les mouvements alpins.

Vers le Sud, les difficultés ne sont pas moindres. Au nord-est de Saint-Maximin, au sud de la ferme ruinée de l'Ouvière, le Trias de la nappe, loin de recouvrir le Jurassique du Nord, forme la base d'une série, un peu redressée, mais régulière, comprenant l'Infra-Lias, le Lias moyen et supérieur, le Bajocien, le Bathonien et les calcaires du groupe Oxfordien-Séquanien, recouverts eux-mêmes vers Seillons par les dolomies et les calcaires blancs du Jurassique supérieur; et c'est au milieu de cette série régulière qu'il faut faire passer les limites de la nappe.

En outre, au sud-ouest de Saint-Maximin, ce ne sont jamais les couches les plus

supérieures du Jurassique dépendant des plis de l'Olympe et de la région d'Ollières qui viennent en contact avec le Trias, mais les plus inférieures (Lias, Bajocien). La Carte actuelle (¹) ne peut d'ailleurs donner une idée exacte de la forme des affleurements entre Saint-Maximin et Recours. En réalité, le contact ne se fait pas par faille rectiligne dans cette partie. La série jurassique chevauchée de l'Olympe comporte là, à sa base, du Lias au contact du Trias et, si elle n'est pas complète, il n'est cependant pas douteux que le Trias soit recouvert par cette portion du pli de l'Olympe comme il est recouvert au Sud par le soubassement jurassique du pli de la Sainte-Baume.

D'ailleurs, plus au Sud encore, le long de la faille, dès lors rectiligne, qui paraît un décrochement concomitant de ces plissements, on voit s'intercaler, entre le Trias et le Jurassique de l'Olympe, des assises intermédiaires, en affleurements parallèles à la faille, ce qui n'aurait pas de raison d'être dans le cas où ce pli s'ennoierait sous la nappe triasique. En aucun point on n'observe le plongement du Jurassique sous le Trias; partout le Jurassique surplombe le Trias.

Une autre objection, non moins sérieuse, résulte de l'étude du Trias entre Bras et Brignoles. Dans cette partie, on ne voit pas le Trias recouvrir le Jurassique du massif Bras-Brignoles; c'est au contraire le Jurassique qui recouvre le Trias, ou même le Tertiaire superposé au Trias; et lorsqu'on suit de la manière la plus rigoureuse ces affleurements triasiques entre les Paulets, au sud de Bras, et les environs des Censiers, on les voit prendre leur place à la base de la série jurassique de Brignoles qui fait partie du substratum autochtone. Il y a là une impossibilité matérielle, le même Trias ne pouvant à la fois faire partie de la nappe et de son substratum.

Ensin on ne trouve, entre Rougiers et Brignoles, dans la région où seraient ensouies les racines de la nappe, aucune trace d'un pli aussi important. Les asseurements de Jurassique inférieur de Rougiers, de Tourves et de la Chevalière, aussi bien que ceux de la Celle, sont manisestement des reapparitions, le long d'une faille de chevauchement, de la base de la série jurassique autochtone qui sorme le soubassement du grand pli de la Sainte-Baume. En tous les points cités, la série, bien qu'accidentée, est complète et repose normalement sur le Trias. En admettant même, sans tenir compte des faits précédents, l'existence d'un pli complètement masqué, il ne dépasserait pas à l'Est le méridien de Camps où le Trias ne présente plus d'accident notable; et sa longueur serait hors de proportion avec la nappe qui s'étend à plus de 20km plus à l'Est.

J'espère que ces observations modifieront en quelque manière l'opinion des auteurs de l'hypothèse, au premier abord séduisante, de l'existence d'une grande nappe de charriage dans la région à l'ouest de Draguignan.

<sup>(1)</sup> Carte géologique de la France, feuille d'Aix.

GÉOLOGIE. — Sur la coupe du Lias, de l'Infralias et du Trias de Lorraine dans le sondage du Bois Chaté. Note de M. René Nicklès, présentée par M. Pierre Termier.

Le sondage dont j'ai l'honneur de présenter les résultats sommaires a été entrepris par M. François de Wendel, maître de forges à Jœuf, dans le but de savoir si la houille exploitable existe en profondeur au-dessous des gîtes de minerai de fer du bassin de Briey. Bien que ce sondage n'ait atteint ni la houille, ni même le terrain houiller, les observations stratigraphiques qu'il permet de faire paraissent cependant assez importantes pour mériter d'être connues (').

Ce sondage a le mérite d'être le premier effectué à grande profondeur dans les environs de Briey, c'est-à-dire vers l'axe du détroit franco-germain, où, a priori, les sédiments jurassiques doivent présenter à peu près leur maximum d'épaisseur.

Établi le 13 janvier 1908 au lieu dit le *Bois Chaté* (commune d'Avril, Meurthe-et-Moselle), il a débuté dans le Toarcien supérieur et a été arrêté le 5 mars 1909 dans les premières assises du Permien.

Dans son ensemble, il présente la succession suivante :

Lias supérieur (Toarcien), 258<sup>m</sup> (dont 82<sup>m</sup> de schistes bitumineux représentant la zone à Harpoceras falciferum);

Lias moyen (Charmouthien), 188m;

Lias inférieur (Sinémurien et Hettangien), 122m;

Rhétien, 55<sup>m</sup> (dont 14<sup>m</sup> de marnes de Levallois et 41<sup>m</sup> de grès infraliasique);

Marnes irisées du Trias, 187m;

Muschelkalk, 144<sup>m</sup> (dont 65<sup>m</sup> de Muschelkalk calcaire et 79<sup>m</sup> de Muschelkalk marneux);

Grès bigarré, 62m;

Grès vosgien, 92m;

Permien (épaisseur traversée); 11<sup>m</sup>, 72.

Au premier abord, on est frappé de l'exagération du Toarcien et du peu d'importance du Trias inférieur.

<sup>(1)</sup> Je prie M. François de Wendel d'agréer mes sincères remercîments pour avoir bien voulu m'autoriser à publier les résultats de ce sondage.

Ici, en effet, les épaisseurs diffèrent notablement de celles de la région comprise entre Pont-à-Mousson et Nancy, région qu'on peut prendre comme type, parce que, exactement connue, elle ne présente que des variations faibles et que les épaisseurs de ses étages se rapprochent sensiblement de leur puissance moyenne dans l'est du bassin de Paris.

Ces épaisseurs sont approximativement, dans la région de Pontà-Mousson-Nancy:

Toarcien, 90<sup>m</sup>; — Charmouthien, 79<sup>m</sup>; — Sinémurien et Hettangien, 55<sup>m</sup>; — Marnes de Levallois, 8<sup>m</sup>; — Grès infraliasique, 26<sup>m</sup>; — Marnes irisées, de 195<sup>m</sup> à 338<sup>m</sup>; — Muschelkalk, de 146<sup>m</sup> à 156<sup>m</sup>; — Grès bigarré, de 68<sup>m</sup> à 76<sup>m</sup>; — Grès vosgien, de 212<sup>m</sup> à 270<sup>m</sup>.

Or, si l'on établit, pour chacun de ces étages, le rapport de l'épaisseur au Bois Chaté à l'épaisseur à Pont-à-Mousson—Nancy, on voit la valeur de ces rapports augmenter d'une façon progressive en passant des étages inférieurs aux étages supérieurs. Exception doit être faite, toutefois, pour les marnes irisées, qui représentent un dépôt lagunaire pendant lequel le coefficient de sédimentation fléchit momentanément. Les valeurs de ces rapports sont les suivantes:

Grès vosgien, de 0,33 à 0,45; — Grès bigarré, de 0,9 à 1; — Muschelkalk, de 1 à 1,08; — Marnes irisées, de 0,59 à 0,96; — Grès infraliasique, 1,5; — Marnes de Levallois, 1,8; — Sinémurien et Hettangien, 2,2; — Charmouthien, 2,4; — Toarcien, 2,84.

Ces divers chiffres représentent sensiblement, pour chaque étage, la valeur du coefficient de sédimentation au sondage du Bois Chaté. Leur progression du Trias inférieur au Toarcien supérieur inclusivement frappe les yeux à première vue. Mais si, pour fixer les idées avec plus de précision, on établit un graphique avec les diverses valeurs de ce coefficient, on constate d'abord une croissance rapide pendant le grès bigarré suivie d'une période d'arrêt correspondant à un maximum momentané d'extension de la mer pendant le muschelkalk; pendant le dépôt des marnes irisées, la courbe fléchit, indiquant une régression qui coïncide avec une période lagunaire: mais, avec le grès infraliasique, la courbe remonte rapidement, indiquant la reprise du mouvement transgressif, puis plus lentement, pendant le Lias, où en effet la transgression a continué, mais d'une façon moins intense. Dans cette dernière étape, pendant le Lias, les sédiments, de sableux qu'ils étaient auparavant, sont devenus marneux dans la région de Nancy;

ils se mélangent de sable dans la région de Briey, et cette tendance s'accorde bien avec les phénomènes d'ensablement du Lias connus dans l'Infralias d'Hettange et rendus classiques par les travaux de M. Gosselet sur le golfe du Luxembourg. Il convient aussi de remarquer l'épaississement considérable du Lias total qui, de 224<sup>m</sup> d'épaisseur vers Pont-à-Mousson, atteint, au Bois Chaté, la puissance de 568<sup>m</sup>.

M. Louis Roy adresse un Mémoire: Sur le mouvement des milieux visqueux et des quasi-ondes.

(Commissaires: MM. Boussinesq, Émile Picard, Pierre Duhem.)

A 4 heures trois quarts, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 5 heures trois quarts.

G. D.

#### BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

#### OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 26 JANVIER 1914.

Observatoire de Tacubaya, Mexique. Carte photographique du Ciel; 25 feuilles nouvellement publiées. Zone — 11°: n° 6, 7, 13, 14, 15, 16, 18, 19, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 30, 35, 36, 37, 179. — Zone — 13°: n° 17, 23, 27, 76. Paris, Massard; 25 feuilles in-plano.

Observations séismographiques faites à l'Observatoire météorologique d'Upsala, de juillet à décembre 1906, par F. Akerblom. Upsal, Edv. Berling, 1913; 1 fasc. in-8°.

Le colorazioni crepuscolari del 1913, per Ignazio Galli. Rome, 1913; 1 fasc. in-4°. Los estudios químicos en la República Argentina, 1810-1910, por Enrique Herrero Ducloux. Buenos-Ayres, 1912; 1 vol. in-4°. (Hommage de l'auteur.)

Fertilisation time and the inception of gestation in Women, by James Oliver. (Extr. de The Edinburgh medical Journal; janvier 1914.) 1 fasc. in-8°.

How to improve the race, by ALEXANDER GRAHAM BELL. Washington, 1913; 1 fasc. in-8°.

De nuttige planten van Nederlandsch-Indië tevens synthetische catalogus der verzamelingen van het Museum voor Technische en Handelsbotanie te Buitenzorg, door K. Heyne. Batavia, Ruygrok et Cie, 1913; 1 vol. in-8°.

A monograph of the Foraminifera on the North Pacific Ocean; Part. III: Lagenidæ, by Joseph Augustine Cushman. (Smithsonian Institution United States Museum: Bulletin 71.) Washington, 1913; 1 vol. in-8°.

Institut international d'Agriculture. Bulletin mensuel des renseignements agricoles et des maladies des plantes; 5° année, n° 1, janvier 1914. Rome, 1914; 1 vol. in-8°.

The Journal of the American chemical Society; t. XXXVI, nº 1, janvier 1914. Washington, 1914; 1 vol. in-8°.

### ERRATA.

(Séance du 22 décembre 1913.)

Note de M. Arnaud de Gramont, Sur le spectre de bandes de l'aluminium, etc. :

Page 1364, ligne 11, au lieu de l'oxygène liquide, lire l'oxygène comprimé.

(Séance du 19 janvier 1914.)

Note de M. Voisenet, Sur un ferment, contenu dans les eaux, agent de déshydratation de la glycérine:

Page 195, ligne 18, au lieu de sulfate de magnésie 10s, lire sulfate de magnésie 0s, 10.

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 2 FÉVRIER 1914.

PRÉSIDENCE DE M. P. APPELL.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

THÉORIE DES NOMBRES. — Sur quelques fonctions numériques remarquables.

Note de M. G. Humbert.

1. Gardant les notations de ma Communication précédente (Comptes rendus, 26 janvier 1914), j'indique aujourd'hui les relations entre les fonctions numériques  $\psi$ ,  $\zeta$  et les formes quadratiques binaires positives. D'abord, on déduit immédiatement de (6) la définition suivante de  $\psi(x)$ :

(1) 
$$\pi \psi(x) = -\int_0^{\pi} \eta_1 \theta \frac{H_1(y+x)H(y)}{\Theta_1(y)} dy;$$

d'où

$$\pi \psi'(x) = -\int_0^{\pi} \eta_1 \theta \frac{\mathrm{H}_1'(y+x) \mathrm{H}(y)}{\Theta_1(y)} dy.$$

Intégrant par parties, et remplaçant la dérivée de  $H(y):\Theta_1(y)$  par son expression  $\theta_1^2H_1(y)\Theta(y)$ , on a

$$\psi'(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \eta_1 \theta_1^2 \theta \frac{H_1(y+x) H_1(y) \Theta(y)}{\Theta_1^2(y)} dy.$$

D'autre part, si l'on part des développements en série de Fournier de  $\theta_1 H_1(y) \Theta(y) : \Theta_1(y)$ , et de  $\eta_1 \theta_1 \theta \frac{H(y+x)}{\Theta_1(y) \Theta(x)}$ , dont le premier a été donné par Hermite, et dont l'autre s'obtient ass facilement,  $\frac{\psi'(x)}{\Theta(x)}$  sera le terme

indépendant de y dans le produit de ces deux séries. On arrive ainsi à la relation ( $^{4}$ )

(2) 
$$\psi'(x) = \Theta(x) \cdot 4 \sum_{n=0}^{\infty} q^{n+\frac{3}{4}} \sum_{k_n+3} \cos \frac{m_2 - m_1}{2} x;$$

 $\sum_{4n+3}$  s'étendant à toutes les classes de formes quadratiques, binaires et positives, de discriminant 4n+3 et de l'ordre propre; on désigne respectivement, d'une manière générale, par  $m_1, m_2, m$  les deux minima impaire et le minimum pair  $(m_1 \le m_2)$  des formes d'une classe de l'ordre propre. En égalant, dans les deux membres de (2), les coefficients des termes en  $q^{n+\frac{3}{4}}$ 

après avoir remplacé  $\psi'(x)$  par son expression en série de Fourier déduite de celle de  $\psi(x)$ , on retombe sur la formule fondamentale de ma Note du 21 février 1910.

On peut obtenir encore la relation (2) comme cas particulier d'une autre plus générale.

2. En partant des propriétés de la fonction  $\psi(x)$ , indiquées dans ma dernière Note, on arrive au développement suivant

(3) 
$$\eta_1 \theta_1 \theta \frac{\psi(x+a) + \psi(x-a)}{H(x)\Theta(a)} = 8 \sum_{n=0}^{\infty} q^{n+\frac{3}{4}} \sum_{4n+3} \cos \frac{m_1 + m_2 - m}{2} x \cos \frac{m_2 - m_1}{2} a$$

 $\sum$  ayant la signification qui vient d'être indiquée.

Si, dans cette formule, on fait x = 0, en observant que le premier membre devient  $\eta_1 \theta_1 \theta_2 \psi'(a) : \eta_1 \theta_1 \theta_2 \Theta(a)$ , on retrouve la relation (2), avec a remplaçant x.

Mais (3) donne encore d'autres conséquences.

Par exemple, en y supposant a = 0, on obtient

(4) 
$$n_1 \theta_1 \frac{\psi(x)}{H(x)} = 4 \sum_{n=0}^{\infty} q^{n+\frac{3}{4}} \sum_{k=1}^{\infty} \cos \frac{m_1 + m_2 - m}{2} x;$$

de même, par  $x = \frac{\pi}{2}$ ,  $a = \frac{\pi}{2} + y$ , on a

(5) 
$$\theta \theta_1 \frac{\psi(y)}{\Theta_1(y)} = 4 \sum_{n=0}^{\infty} q^{n+\frac{3}{4}} (-1)^n \sum_{4n+3} (-1)^{\frac{m_1-1}{2}} \sin \frac{m_2 - m_1}{2} y.$$

<sup>(1)</sup> Voir, à ce sujet, ma Note du 21 février 1910.

Citons encore les formules suivantes, qu'on établit directement :

(6) 
$$\theta \frac{\psi(x) H(x)}{\Theta_1(x)} = 4 \sum_{n=1}^{\infty} q^n (-1)^n \sum_{k=1}^{\infty} \left( \cos \frac{m}{2} x - 1 \right);$$

(7) 
$$\theta_1 \frac{\psi(x) H_1(x)}{\Theta_1(x)} = 4 \sum_{n=1}^{\infty} q^n \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{\frac{m_1 + m_2 + 2}{4}} \sin \frac{m}{2} x;$$

(8) 
$$\theta_1 \frac{\psi(x) H_1(x)}{H(x)} = 4 \sum_{n=0}^{\infty} q^{n+\frac{3}{4}} \sum_{\substack{4n+3 \\ 4n+3}} \cos m_1 x;$$

(9) 
$$\frac{\psi(x) \operatorname{H}_{\mathfrak{t}}(x)}{\Theta(x)} - \frac{\Theta'(x)}{\Theta(x)} = 4 \sum_{h=1}^{\infty} \frac{q^{h^2+2h}}{q^{2h}-\mathfrak{t}} \sin 2hx.$$

On a des formules analogues pour  $\zeta(x)$ .

3. On peut également considérer les deux fonctions entières  $\chi(x)$  et  $\omega(x)$  définies par

$$-i\chi(x) = \zeta\left(x + \frac{\pi\tau}{2}\right) - \Theta(x),$$
  
$$-i\omega(x) = \psi\left(x - \frac{\pi\tau}{2}\right) - H(x),$$

qui vérifient les relations

$$\begin{split} \chi(x+\pi) &= \chi(x), \qquad \chi(x+\pi\tau) = -\chi(x) - i \left[ 1 + q^{-1}e^{-2ix} \right] \Theta(x), \\ \omega(x+\pi) &= -\omega(x), \qquad \omega(x+\pi\tau) = -\omega(x) + i \left[ 1 + q^{-1}e^{-2ix} \right] H(x), \end{split}$$

et dont les développements sont

$$\chi(x) = 2 \sum_{h=1}^{\infty} q^{h^2} \frac{1 - q^{2h}}{1 + q^{2h}} (-1)^h \sin 2hx,$$

$$\omega(x) = 2 \sum_{h=1}^{\infty} q^{\frac{(2h+1)^2}{4}} \frac{1 - q^{2h+1}}{1 + q^{2h+1}} (-1)^h \cos(2h+1)x.$$

Elles donnent lieu à des développements du même genre que ceux relatifs à  $\psi(x)$ ; par exemple, les analogues de (2) sont

(10) 
$$\frac{-\chi'(x)}{\Theta(x)} = 4 \sum_{n=1}^{\infty} q^n \sum_{4n} \cos \frac{m_2 - m_1}{2} x.$$

(II) 
$$\frac{\omega'(x)}{H(x)} = -1 + 4 \sum_{n=1}^{\infty} q^n \sum_{4n} \cos(m_1 + m_2 - m) x + 4 \sum_{n=1}^{\infty} q^n \sum_{4n}' \cos(\mu' + \mu'' - \mu) x + \cos(\mu'' + \mu - \mu') x + \cos(\mu + \mu' - \mu'') x.$$

 $\sum_{4n}$  s'applique aux classes positives de discriminant 4n et de l'ordre propre;  $\sum_{4n}'$  aux classes de même discriminant et de l'ordre impropre; pour ces dernières classes,  $\mu$ ,  $\mu'$ ,  $\mu''$  sont les trois minima des formes d'une classe.

4. En faisant x = 0 ou  $\frac{\pi}{2}$  dans (2), (10) et (11), et utilisant, au besoin, les relations entre les minima des formes positives de discriminants n et 4n, on retombe soit sur des formules classiques de Kronecker relatives aux nombres de classes, soit sur des formules déjà établies par d'autres auteurs ou par moi-même;  $x = \frac{\pi}{4}$  donne également des résultats intéressants.

Enfin, si l'on ne particularise pas x, et si l'on égale dans les deux membres de (2), (10), (11), après avoir chassé les dénominateurs, les coefficients des mêmes puissances de q, on arrive à des formules d'un caractère général où figure une fonction paire arbitraire, et dont j'ai donné les deux premières dans ma Note du 21 février 1910.

5. Les formules de (4) à (8) et leurs analogues pour  $\zeta$ ,  $\chi$  et  $\omega$  permettent aussi de retrouver des relations que j'avais rencontrées directement, mais isolément. Par exemple, si l'on pose, avec Hermite,

$$A = 4 \sum_{n=0}^{\infty} q^{n+\frac{3}{4}} F(4n+3),$$

 $F(\Omega)$  étant le nombre des classes positives (ordre propre) de discriminant  $\Omega$ , on obtient les expressions de  $\mathcal{A}\theta^2$  et de  $\mathcal{A}\theta\eta$ , en faisant x=0 dans (5) et (8) et utilisant (2); de même (6) donne  $\mathcal{A}\eta_1\theta^3$ : on retombe ainsi sur des expressions que j'ai données au Tome III (6e série) du Journal de Mathématiques, et dont j'ai déduit des conséquences arithmétiques nombreuses.

On peut leur en ajouter beaucoup d'autres, en restant dans le même ordre d'idées.

Par exemple, en posant toujours

$$\psi\left(\frac{\pi}{2}\right) = B = 4\sum_{n=0}^{\infty} q^{n+\frac{3}{4}} (-1)^n \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^{\frac{d-1}{2}},$$

où le dernier  $\sum$  porte sur les décompositions  $4n+3=dd_1$ ; avec  $d < d_1$ ,

on obtient, par  $x = \frac{\pi}{2} \operatorname{dans}(6)$ ,

(12) 
$$B\eta_1 = 4\sum_{n=0}^{\infty} q^n (-1)^n \sum_{4n} \left[ (-1)^{\frac{m}{4}} - 1 \right].$$

D'autre part, si l'on fait, dans (9),  $x = \frac{\pi}{2} + \varepsilon$  et si l'on égale les termes en  $\varepsilon$ , on a

(13) 
$$B\eta_1\theta = -4\sum_{h=1}^{\infty} \frac{q^h(1-q^{h^2})}{1-q^{2h}} (-1)^h \cdot 2h.$$

Écrivant maintenant que  $B\eta$ ,  $\theta$  est le produit de  $B\eta$ , par  $\theta$ , on obtient les résultats suivants :

- 1º On considère les classes positives, de l'ordre propre, de discriminant  $8M + 4 4k^2$ , où M est fixe et où k prend toutes les valeurs entières  $\geq 0$ , telles que ce discriminant reste positif : le nombre de celles de ces classes pour lesquelles le minimum pair n'est pas multiple de 8, est égal à la somme des diviseurs de 2M + 1;
- 2° Le même nombre pour les classes de discriminant  $8M 4k^2$  est égal à la somme  $\Sigma(\delta + \delta_1)$  étendue aux décompositions en facteurs  $2M = \delta\delta_1$ , avec  $\delta$  impair,  $\delta_1$  pair,  $\delta < \delta_1$ .
- 6. Si, dans les formules (4) à (8), on chasse les dénominateurs et si l'on égale les coefficients des mêmes puissances de q aux deux membres, on arrive à des résultats qui prennent, par l'introduction des réduites indéfinies, une forme assez élégante.

On a, par exemple,  $\varphi(x)$  désignant une fonction *impaire* de x, d'ailleurs quelconque,

$$\Sigma \varphi(2\overline{b}-a-c)=2\Sigma(-1)^{\frac{m_1-1}{2}}\varphi(m_2-m_1+4k).$$

Au premier membre, la somme s'étend aux réduites principales indéfinies (a, b, c), où a + c > 0, de déterminants  $4N + 3 - 4k^2$ , avec N fixe et k variable,  $k = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$ , de façon toutefois que  $4N + 3 - 4k^2$  reste positif;  $\bar{b}$  désigne la valeur absolue de b. Au second membre, la somme s'étend aux classes de formes positives de discriminants  $4N + 3 - 4k^2$ , avec, pour k, la même signification;  $m_2$ ,  $m_1$  sont toujours les minima impairs d'une classe  $(m_1 \le m_2)$ .

Voici enfin une relation déduite des mêmes développements :

On considère toutes les réduites principales (a, b, c) indéfinies (a et c impairs) des déterminants  $4N + 1 - 4k^2$ , ou  $k \ge 0$  et l'on pose  $\beta = \overline{b} - \frac{1}{2}(\overline{a+c})$ ; la somme  $\Sigma\beta(-1)^{\frac{\beta}{2}}$  étendue à ces réduites est égale à  $2\Sigma\delta(\delta_1 - \delta)(-1)^{\frac{\delta+1}{2}}$ , étendue aux décompositions en facteurs  $4N + 1 = \delta\delta_1$  et  $\delta_1 > \delta$ .

CHIMIE ORGANIQUE. — Alcoylation des cyclopentanones et rupture de la chaîne cyclique des dérivés tétraalcoylés, en a et a', par l'amidure de sodium. Note de MM. A. HALLER et R. CORNUBERT.

Ces recherches ont été entreprises dans le but : 1° de se rendre compte si l'alcoylation des cyclopentanones est accompagnée des mêmes phénomènes de condensation que celle des cyclohexanones et de chercher comment on peut atténuer la condensation de ces cétones sur elles-mêmes; 2° de déterminer la rupture des cyclopentanones tétrasubstituées en  $\alpha\alpha'$  en les chauffant, au sein d'un carbure benzénique, avec l'amidure de sodium.

### ALCOYLATION DES CYCLOPENTANONES:

L'alcoylation directe de la cyclopentanone, sodée par l'amidure, ne donne que des rendements médiocres, la presque totalité de la cétone se condensant sur elle-même. Cette opération a d'ailleurs déjà été tentée, par notre méthode, par MM. Godchot et Taboury (') qui n'ont obtenu que de l'a-méthylcyclopentylidènecyclopentanone, dérivé méthylé du produit de condensation de deux molécules de pentanone.

Nous avons renouvelé l'essai et sommes partis d'une solution éthérée de 20<sup>5</sup> de cyclopentanone [préparée par la méthode de M. Blanc (²)]. En opérant à froid, tant pour la préparation du dérivé sodé au moyen de l'amidure, que pour le traitement à l'iodure de méthyle, nous avons obtenu 6<sup>5</sup> environ d'un liquide passant de 137° à 140° et ayant la composition de l'α-méthyl-cyclopentanone. Le reste, soit environ 13<sup>5</sup>, était constitué par des produits de condensation. Ces faibles rendements nous ont conduits à renoncer à alcoyler directement la cyclopentanone.

(2) Blanc, Comptes rendus, t. 144, 1907, p. 1356.

<sup>(1)</sup> GODCHOT et TABOURY, Bull. Soc. chim., 4° série, t. XIII, 1913, p. 597.

Nous rappelant que l'alcoylation des cyclohexanones non substituées s'effectue d'autant plus facilement que le radical alcoolique, préexistant dans la cétone, se trouve plus rapproché du groupement cétonique, nous nous sommes adressés à une α-monoalcoylcyclopentanone, notamment au composé α-méthylé, que nous avons successivement transformé en αα'-diméthyle, ααα'-triméthyle et ααα'α'-tétraméthylcyclopentanones. Sans être théoriques, les rendements obtenus sont satisfaisants.

Une autre voie se présentait à nous pour réaliser la synthèse de dérivés bisubstitués en αα', dérivés qui devaient à leur tour se prêter à la préparation de tétraalcoylpentanones.

On sait depuis longtemps, d'après les recherches de l'un de nous, que les molécules cycliques renfermant, comme le camphre, le groupement — CO — CH² — dans le noyau, sont susceptibles, sous la forme de leurs dérivés sodés, de se condenser avec les aldéhydes aromatiques, pour donner naissance à des composées benzylidéniques non saturés. M. Wallach a généralisé cette réaction et montré que le complexe — CH².CO.CH² de tout corps à chaîne fermée pouvait entrer en réaction avec les mêmes aldéhydes pour former des dérivés dibenzylidéniques. Or ces dérivés sont facilement réduits en composés dialcoylés et saturés.

Comme on le verra dans un prochain Mémoire, la β-méthylcyclopentanone, soumise successivement à l'action de l'alcoolate de sodium et de l'aldéhyde benzoïque, a fourni de la dibenzylidènecyclopentanone, laquelle a été transformée par réduction en β-méthyl-αα'-dibenzylcyclopentanone. Ce dernier dérivé a finalement été sodé par l'amidure et méthylé au moyen de l'iodure de méthyle pour donner la βαα'-triméthyl-αα'-dibenzylpentanone:

## ALCOYLATION DE L'α-MÉTHYLCYCLOPENTANONE:

Préparée par la méthode de Dickmann, modifiée par Bouvault, en méthylant le cyclopentanonecarbonate d'éthyle et décomposant l'éther substitué au moyen de l'acide chlorhydrique concentré, l'a-méthylcyclopen-

tanone mise en œuvre possédait les constantes suivantes :  $E^{765} = 139^{\circ} (\text{corr.})$  (139° Blanc; 140°-141° Wallach);  $d_4^{20} = 0.9139$ ;  $n_4^{20} = 1.4364$ ; d'où R. M. trouvée = 28.06; calc. = 27.80.

αα'-dimethylcyclopentanone

$$\begin{array}{c} CH^2 - CH - CH^3 \\ CO \\ CH^2 - CH - CH^3 \end{array}$$

30<sup>g</sup> de pentanone  $\alpha$ -méthylée, étendue de 300<sup>g</sup> d'éther sec, sont traités par 10<sup>g</sup> d'amidure bien pulvérisé et, après formation du dérivé sodé, par 36<sup>g</sup> d'iodure de méthyle. La réaction est complète au bout de 3 à 4 heures d'ébullition. On traite par de l'eau et l'on distille la solution éthérée. Après rectification du résidu, on obtient environ 14<sup>g</sup> de produit passant de 139° à 145° et 12<sup>g</sup> d'un composé distillant à 145°-146° (corr.) qui constitue l' $\alpha\alpha'$ -diméthylcyclopentanone cherchée. C'est un liquide dont l'odeur rappelle celle de son homologue inférieur. Ses constantes sont les suivantes :  $E^{765} = 145^{\circ}$ -146° corr.;  $d_4^{20} = 0.8898$ ;  $n_D^{20} = 1.4321$ ; d'où R. M. = 32,63; calc. = 32,41.

ααα' - triméthylcyclopentanone

$$\begin{array}{c} \mathrm{CH^2-C\,(CH^3)^2} \\ \phantom{\mathrm{CO}} \\ \mathrm{CH^2-CH-CH^3} \end{array}.$$

La diméthylcyclopentanone symétrique, traitée à son tour par l'amidure de sodium et l'iodure de méthyle, donne naissance à un mélange de dérivés triméthylé et tétraméthylé qu'on sépare par distillation fractionnée. La triméthylcyclopentanone (¹) constitue un liquide bouillant à 151°-152° (corr.):

$$d_4^{20} = 0.8781$$
;  $n_D^{20} = 1.4306$ ; R. M. trouvée = 37,11; calc. = 37,01.

ααα'α'-tétraméthylcyclopentanone

$$CH^{2} - C (CH^{3})^{2}$$
 $CO$ 
 $CH^{2} - C (CH^{3})^{2}$ 

<sup>(1)</sup> Blanc a obtenu la même cétone en traitant l'acide ααα'-triméthyladipique par l'anhydride acétique. D'après cet auteur, elle bout à 152° (Comptes rendus, t. 144, 1907, p. 1356).

En traitant le dérivé triméthylé, ou bien un mélange de produits di-, triet tétraméthylés, provenant des préparations des mono-, di- et tridérivés, par un léger excès d'amidure de sodium, on arrive, après avoir chauffé la solution éthérée à l'ébullition pendant 5 à 6 heures, à soder la presque totalité des pentanones. Pour la méthylation, il convient également, après l'introduction de l'iodure de méthyle dans le mélange, de faire bouillir le liquide pendant 10 heures environ.

Liquide à odeur camphrée, très volatil, dont les constantes sont les suivantes:

$$E_{\text{corr.}}^{760} = 155^{\circ} - 156^{\circ};$$
  $d_4^{20} = 0.8653;$   $n_D^{20} = 1.4288;$  R. M. trouvée = 41.69; calc. = 41.61.

## Tableau des constantes des quatre pentanones méthylées.

	Ébullition			
	sous 760mm-770mm.	$d_4^{20}$ .	$n_{\rm D}^{20}$ .	
Monométhylcyclopentanone	139° corr.	0,9139	1,4364	
Diméthylcyclopentanone	145-146 »	0,8898	1,4321	
Trimethylcyclopentanone	151-152 »	0,8781	1,4306	
Tétraméthylcyclopentanone	155-156 »	0,8653	1,4288	

Les chiffres de ce Tableau montrent que si le point d'ébullition des dérivés étudiés augmente régulièrement avec le nombre des radicaux méthyle introduits dans la pentanone, l'inverse a lieu pour les densités et les indices de réfraction.

Éthylation de l'a-cyclopentanone. — L'opération a été effectuée au sein de l'éther sur 30<sup>5</sup> de cétone. Après trois éthylations successives, on a obtenu 3<sup>5</sup> d'un mélange passant entre 160° et 205° et 25<sup>5</sup> de produits de condensation, soit 80 pour 100 de la cétone mise en œuvre.

Comme l'analyse de ces 3<sup>5</sup> le montre, ce produit est constitué par un mélange de monoéthyl et de diéthylméthylcyclopentanones. Nous n'avons pas poursuivi l'étude de ces composés.

Allylation de l'a-méthyleyclopentanone-a-méthyldiallylclopentanone. — A l'opposé de beaucoup de cétones qui s'allylent plus facilement qu'elles ne se méthylent, l'a-méthylcyclopentanone ne fixe que deux groupes allyle, alors que sa constitution permet de supposer qu'elle pourrait échanger trois atomes d'hydrogène contre trois radicaux allylés.

L'opération s'est effectuée, au sein de l'éther, sur 25<sup>g</sup> d'a-méthylpentanone qu'on a sodée avec 10<sup>g</sup> d'amidure et chauffée ensuite avec 43<sup>g</sup> d'iodure d'allyle. Cette opération a été répétée une seconde fois, dans les mêmes conditions, sur le produit ainsi allylé. On a obtenu de la sorte un mélange de dérivés passant de 80° à 130° sous 16<sup>mm</sup>, avec un résidu constitué par des produits de condensation. 23<sup>g</sup> de liquide provenant de cette seconde opération ont été sodés par 7<sup>g</sup> d'amidure et chauffés avec 27<sup>g</sup> d'iodure d'allyle. Après neutralisation, on obtient finalement un produit distillant à 130° sous 16<sup>mm</sup> et qui a la composition d'une diallylméthylpentanone.

Le rendement est d'environ 38 pour 100 par rapport à la cétone mise en cause.

Des tentatives faites pour allyler davantage ce produit, au sein du toluène, n'ont pas donné de résultats. On a régénéré le dérivé allylé avec ses propriétés primitives.

En chauffant ce dérivé avec de l'amidure au sein du xylène on n'a de même pas observé de dégagement d'ammoniaque, mais le produit a subi une transformation profonde, car en l'isolant on a constaté qu'il distillait de 135° à 190° sous 16<sup>mm</sup> et qu'il renfermait de l'azote.

Sa constitution peut être représentée par l'une ou l'autre des deux formules suivantes :

$$\begin{array}{c|cccc} CH^3 & CH^2-CH-CH^3 \\ CH^2-CHC^3H^5 & Ou & CH^2-CH-CH^3 \\ CH^2-CHC^3H^5 & CH^2-C(C^3H^5)^2 \end{array}$$

liquide jaunissantà la lumière, bouillantà 130° sous 16mm (corr.):

$$d_4^{20} = 0.9251$$
;  $n_D^{20} = 1.4823$ ; d'où R.M. = 54.87. Calculé pour C<sup>12</sup>H<sup>18</sup>O<sup>2</sup> = 54.63.

Action de l'amidure de sodium sur la tétraméthylcyclopentanone. Amide de

l'acide 2.2.5-triméthylcaproïque 
$$\frac{CH^3}{CH^3}$$
  $CH - CH^2 - CH^2 - CCH^3$   $CH^3$ .

— La rupture du noyau s'effectue en faisant bouillir 10 parties de tétraméthylcyclopentanone avec 4 parties d'amidure au sein du toluène (150 parties) pendant 6 à 7 heures. Au bout de ce temps on ajoute goutte à goutte 30° d'eau et on laisse refroidir. Le contenu du ballon se prend en masse. On essore l'amide et on l'étend sur des plaques de porcelaine poreuse. Cristallisée au sein de l'éther bouillant, l'amide se présente sous la forme dé lamelles nacrées et blanches, fondant à 123°.

Sa production au moyen de la tétraméthylpentanone peut se traduire

par l'équation

$$\begin{array}{c|c} CH^2 - C(CH^3)^2 \\ & CO \\ CH^2 - C(CH^3)^2 \end{array} + NH^2Na \\ = \begin{array}{c} CH^3 \\ CH^3 \end{array} \\ CH CH^2CH^2CH^2C \\ CO \\ CH^3 \end{array}$$

La constitution de cette amide caproïque triméthylée a été corroborée par la synthèse suivante: De l'isopropylphénylcétone, sodée au moyen de l'amidure de sodium, a été chauffée avec de l'iodure d'isoamyle et la cetone obtenue fut coupée au sein du toluène avec le même amidure, suivant la réaction établie par l'un de nous avec M. Ed. Bauer (¹):

$$\begin{array}{l} C^{6}H^{5}COC \stackrel{CH^{3}}{\underset{CH^{3}}{\longleftarrow}} + \stackrel{CH^{3}}{\underset{CH^{3}}{\longleftarrow}} CH - CH^{2}CH^{2}I \\ \\ = C^{6}H^{5}COC \stackrel{CH^{2}}{\underset{CH^{3}}{\longleftarrow}} + \stackrel{CH^{3}}{\underset{CH^{3}}{\longleftarrow}} CH - CH^{2}CH^{2}I \\ \\ = C^{6}H^{5}COC \stackrel{CH^{2}}{\underset{CH^{3}}{\longleftarrow}} + \stackrel{CH^{3}}{\underset{CH^{3}}{\longleftarrow}} CH \stackrel{CH^{3}}{\underset{CH^{3}}{\longleftarrow}} + \stackrel{CH^{3}}{\underset{CH^{3}}{\longleftarrow}} CH \stackrel{CH^{2}}{\underset{CH^{3}}{\longleftarrow}} CH \stackrel{CH^{3}}{\underset{CH^{3}}{\longleftarrow}} CH \stackrel{CH^{3}}{\underset{CH^{3}}{\longleftarrow}} \\ \\ = C^{6}H^{6} + \stackrel{CH^{3}}{\underset{CH^{3}}{\longleftarrow}} CH \stackrel{CH^{2}}{\underset{CH^{3}}{\longleftarrow}} CH \stackrel{CH^{2}}{\underset{CH^{3}}{\longleftarrow}} CH \stackrel{CH^{3}}{\underset{CH^{3}}{\longleftarrow}} CH \stackrel{CH^{3}}{\underset{CH^{3}}{\longleftarrow}}$$

20<sup>5</sup> d'isopropylphénylcétone chauffée, en milieu benzénique, avec 5<sup>5</sup>, 3 d'amidure de sodium jusqu'à cessation de dégagement d'ammoniaque sont ensuite additionnés de 29<sup>5</sup> d'iodure d'isoamyle. Après avoir fait bouillir le mélange pendant 10 heures, on traite par l'eau et l'on fractionne le produit formé. La partie passant de 150° à 151° sous 16<sup>mm</sup> (corr.) est constituée par la cétone cherchée, c'est-à-dire l'isoamyldiméthylacétophénone.

A vrai dire, ce produit n'est pas absolument pur, car, étant actif  $(\alpha_{\rm p}=1^{\circ},01')$  pour l=5, il renferme un peu de la cétone

$$C_9\,H_3\cdot CO\cdot C \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{\leftarrow}} - C \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{\leftarrow}} CH_3$$

provenant de l'iodure d'amyle actif contenu dans l'iodure d'isoamyle commercial.

Quoi qu'il en soit, cette cétone constitue un liquide bouillant à 150°-151°.

<sup>(1)</sup> A. HALLER et Ed. BAUER, Comptes rendus, t. 148, 1909, p. 70 et 127.

sous  $16^{mm}$  (corr.):

$$d_4^{22} = 0.9361$$
;  $n_0^{22} = 1.5007$ ; d'où R.M. = 68.58; calc. = 68.04.

Son oxime, préparée avec le sel de Crismer, fond à 131°.

Coupure de l'isoamyldimethyacetophenone. — 5<sup>5</sup> de cetone chauffés au sein du toluène avec 1<sup>5</sup>, 5 d'amidure, pendant 10 heures, ont fourni, après un traitement par l'eau et refroidissement dans un mélange réfrigérant, des cristaux qui ont été purifiés par cristallisation au sein de l'éther. On a pu séparer ainsi un produit fondant au-dessous de 123° et des tables nacrées et blanches ayant nettement le point de fusion de 123°. Ces tables, mélangées avec celles provenant de la rupture de la tétraméthylcyclopentanone, fournissent un produit fondant également de 122°, 5 à 123°. Il y a donc identité entre les deux amides.

Obtenu par décomposition de l'amide au moyen de l'azotite de soude et de l'acide sulfurique, cet acide se présente sous la forme d'un liquide bouillant à 127° (corr.) sous 16<sup>mm</sup> et dont l'odeur rappelle celle du beurre rance. Il n'a pas été possible de le solidifier, même à une température de 15° au-dessous de 0°.

Nous continuons l'étude des dérivés de substitution des cyclopentanones, ainsi que celle de leurs produits de rupture.

PHYSIOLOGIE. — Un nouveau type d'anaphylaxie. L'anaphylaxie indirecte : leucocytose et chloroforme. Note de M. Charles Richet.

En poursuivant avec P. Lassablière mes recherches sur la leucocytose du chien, j'ai constaté les faits suivants ('):

<sup>(1)</sup> Les chiffres que je donne ici indiquent le nombre des leucocytes du sang par centième de millimètre cube. Le sang était pris à une des petites veinules de l'oreille. La mesure était faite par la méthode de Hayem. De multiples expériences antérieures, près d'un millier, poursuivies depuis plusieurs années, nous ont appris que, sur le chien, le nombre moyen des leucocytes par centième de millimètre cube est très exactement de 100, chiffre qui concorde avec les résultats donnés par d'autres nombreux observateurs. Nous considérons comme anormaux les animaux ayant moins de 63 et plus de 124, et nous n'expérimentons pas sur ces anormaux, ou du moins nous attendons qu'ils soient revenus au chiffre moyen normal.

1º Les chiens chloroformés une première fois ne présentent jamais de leucocytose, soit pendant la chloroformisation, soit le lendemain, soit les jours suivants (¹).

Voici un Tableau qui indique nettement cette absence de leucocytose. (Soit la leucocytose égale à 100 avant la chloroformisation.)

	Nombre	Nombre
	des	des
	observations.	leucocytes.
Pendant l'anesthésie	XI	100
Après 1 jour	. lV	100 (2)
Après 2 jours	1X	104(3)
Après 3, 4, 5 jours	$\mathbf{v}_{\mathbf{I}}$	101
Après 6, 7, 8, 9 jours	VII	95
Après 10-16 jours	$\mathbf{v}$	94
Après 17-28 jours	${f v}$	92

2º Les chiens chloroformés une seconde fois, après un intervalle moyen de 19 jours (14-28) entre la première et la seconde chloroformisation, présentent toujours une très forte leucocytose.

	Nombre des observations.	Nombre des leucocytes.
Pendant l'anesthésie	Ш	88
Après 1 jour	IV	146
Après 2 jours	VII	. 182
Après 3-4 jours	VIII	180
Après 5-6 jours	$\mathbf{IV}$	210
Après 7-10 jours	VIII	208
Après 10-15 jours	IV	198
Après 20-30 jours	VII	811

Remarquons que ces expériences sont très homogènes; ce qui est assez exceptionnel dans toute étude sur la leucocytose. De sorte que nos moyennes sont légitimes et permettent une conclusion très ferme, à savoir que la

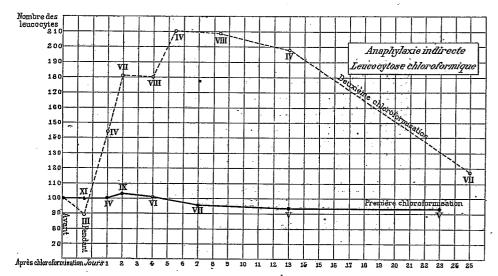
<sup>(1)</sup> Le chloroforme, très pur, était donné aux chiens par inhalations jusqu'à anesthésie et résolution complètes. L'animal était maintenu dans cet état pendant 3 à 5 minutes environ. La durée des inhalations de chloroforme, depuis le début, a toujours été de 14 minutes au moins, et de 20 minutes au plus.

<sup>(2)</sup> En éliminant un chien qui a eu une forte leucocytose. En l'introduisant dans la moyenne, on aurait 114.

<sup>(3)</sup> Sans élimination. Mais, en éliminant un chien qui a eu un chiffre exceptionnel, on aurait le chiffre 92; moyenne plus vraie que 104.

première chloroformisation ne provoque pas de leucocytose, tandis que la seconde en provoque toujours.

C'est là un phénomène vraiment imprévu, sur lequel il convient d'appeler l'attention, car jusqu'à présent on n'avait pu constater l'anaphylaxie par les substances non colloïdes.



Sur cette figure a été indiqué à gauche le nombre des leucocytes du sang (par centième de millimètre cube). Les chiffres romains mis aux points singuliers des courbes indiquent le nombre des expériences dont la moyenne a été prise.

En bas sont marqués les jours qui ont succédé à la chloroformisation.

Le trait plein se rapporte aux chiens qui ont subi une première chloroformisation; le trait interrompu, aux chiens qui ont subi la seconde.

On voit tout de suite l'incontestable différence entre les effets de la première et de la seconde chloroformisation sur la leucocytose.

3º Tout d'abord, on doit se demander s'il est légitime d'appliquer ici le mot d'anaphylaxie. En effet, ni à la première, ni à la seconde chloroformisation, on ne voit apparaître aucun des symptômes habituels de l'anaphylaxie; ni prurit, ni diarrhée, ni vomissement, ni abaissement de la pression artérielle. De plus, l'anaphylaxie amène un choc anaphylactique violent, presque immédiat, succédant immédiatement à la seconde injection (injection déchaînante). Ici, rien de semblable.

Mais ce n'est pas une raison pour nier qu'il s'agisse ici d'anaphylaxie. Car ce qui caractérise essentiellement l'anaphylaxie, c'est, par définition même, qu'une seconde intoxication est plus toxique qu'une première (après une certaine période d'incubation): et cela, quels que soient les symptômes, quel que soit le mécanisme. Or, dans le cas actuel, l'évidence d'une sensi-

bilité plus grande à la seconde inhalation chloroformique est éclatante, incontestable. Donc, il s'agit d'un phénomène d'anaphylaxie.

- 4º Mais cette anaphylaxie est tout à fait différente de celles qu'on avait observées jusqu'ici.
- α. Elle est tardive, au lieu d'être immédiate; le maximum d'action a lieu aux sixième et septième jour après l'injection déchaînante, et l'on ne peut pas constater de choc anaphylactique.
- β. Elle ne se manifeste que par la production d'une leucocytose intense et prolongée, et les symptômes habituels, autres que la leucocytose, font défaut.

Nous croyons donc nécessaire d'admettre alors un type d'anaphylaxie tout à fait particulier, qui ne rentre pas dans le cadre des anaphylaxies jusqu'à aujourd'hui étudiées.

5º L'hypothèse la plus vraisemblable pour expliquer cette leucocytose tardive, c'est que le chloroforme en soi est impuissant à provoquer quelque changement dans la proportion des leucocytes du sang, mais qu'il agit puissamment sur les tissus pour y déterminer des altérations, de sorte que ce sont ces produits d'altération qui sont anaphylactisants. M. Bouchard, il y a longtemps, a déterminé les conditions de la néphrite chloroformique (1876-1884), même après de petites doses de chloroforme (ocm, 5 pour un lapin) (Gaz. hebd. de Médecine et de Chirurgie, 1884). Plus tard de nombreux expérimentateurs ont établi que les cellules hépatiques étaient altérées par l'intoxication chloroformique. Il faut donc admettre que par des inhalations de chloroforme il se fait une désintégration des albumines hépatiques et rénales, et que, par suite de cette altération, il passe dans le sang certaines albumines hétérogènes qui se comportent comme de véritables antigènes, vis-à-vis du sang. L'inhalation de chloroforme est comparable à des injections d'albumine hétérogène, qui se feraient vers les deuxième ou troisième jour (').

6° Alors il semble que tout devienne simple. La première chloroformisa-

<sup>(1)</sup> Pour les travaux relatifs aux altérations hépatiques, on consultera au point de vue bibliographique Nicloux et Fourquier, L'anesthésie chloroformique (Presse médicale, 6 juillet 1912).

E. VIDAL, il y a plusieurs années, a étudié méthodiquement, dans mon laboratoire, les effets chimiques à longue distance des inhalations chloroformiques : Influence des inhalations chloroformiques sur les phénomènes chimiques de l'organisme (Trav. du Laboratoire de Physiologie de la Faculté de Médecine de Paris, IV, 1898, 412-561).

tion équivaut à une injection d'albumine hétérogène faite vers le deuxième jour (injection préparante). Cette albumine, probablement assez peu offensive, est insuffisante pour déterminer de la leucocytose ('), mais suffisante pour anaphylactiser. Aussi, quand l'animal a été chloroformé une seconde fois, comme cette seconde chloroformisation entraîne une seconde dislocation d'albumine, et par conséquent équivaut à une seconde injection hétérogène, observe-t-on, du deuxième au dixième jour, un symptôme anaphylactique éclatant, qui est la leucocytose.

Le chloroforme n'a donc pas agi par lui-même, mais par les albumines du protoplasme qu'il a disloquées, et dont les produits ont été déversés dans le sang : la première fois sans effet autre que de *préparer* l'état ana-

phylactique; la seconde fois pour déchaîner l'anaphylaxie.

Ce n'est donc pas une anaphylaxie directe, mais une anaphylaxie indirecte.

7° En résumé, il me paraît qu'on peut maintenant ranger les substances anaphylactisantes en deux groupes : 1° les substances qui provoquent immédiatement l'anaphylaxie, en quelques minutes, voire en quelques secondes; car, dès qu'elles pénètrent dans le sang, elles amènent brutalement le choc anaphylactique : c'est l'anaphylaxie immédiate, directe, la seule d'ailleurs que l'on connaît jusqu'à présent, et ces substances sont toujours des matières colloïdes; 2° les substances qui provoquent tardivement l'anaphylaxie. Elles n'agissent pas directement sur le sang, mais indirectement, en altérant les albumines normales des tissus. Une première action passe inaperçue, elle n'est que préparante; mais la seconde action est offensive, elle est déchaînante : c'est l'anaphylaxie tardive. Elle est indirecte, car les effets anaphylactiques semblent dus au passage de ces albumines hétérogènes dans le sang et non à l'action directe du chloroforme sur le sang.

Il est possible qu'en pathologie cette anaphylaxie indirecte joue un rôle aussi important, quoique inconnu encore, que l'anaphylaxie directe.

. mil and

<sup>(1)</sup> Il se fait cependant une perte de poids vif appréciable. Après la première chloroformisation, les animaux perdent en 15 jours 4 à 5 pour 100 de leur poids en moyenne.

La seconde chloroformisation est sans effet sur le poids : c'est probablement parce
que ces chiens avaient perdu, lors de la première chloroformisation, à peu près tout
le poids corporel qu'ils pouvaient perdre sans dommage; poids de luxe, de quelques
auteurs.

CHIMIE ORGANIQUE. — Préparation par catalyse de la décahydroquinoleine et de la décahydroquinaldine. Note de MM. Paul Sabatier et M. Murat.

I. Décahydroquinoléine. — L'hydrogénation de la quinoléine, réalisée par le zinc ou l'étain et l'acide chlorhydrique, la transforme en tétrahydroquinoléine, bouillant à 245°-250° (la quinoléine bout à 238°) (').

On est conduit au même résultat quand on hydrogène la quinoléine par l'amalgame de sodium et l'eau (2), ou par électrolyse de sa solution sulfu-

rique (3).

Mais en employant une action hydrogénante plus énergique, chausse avec de l'acide iodhydrique concentré et du phosphore rouge, on arrive à la décahydroquinoléine bouillant à 204°-207°, congelable en cristaux qui fondent à 48° (4).

Il était naturel de songer à appliquer, pour l'hydrogénation de la quinoléine, la méthode catalytique du nickel.

Padoa et Carughi, en opérant à 270°, n'ont pas obtenu une simple fixation d'hydrogène, mais ont constaté que l'anneau pyridique de la molécule s'ouvre avec production d'éthylorthotoluidine, et se referme ensuite en donnant du méthylindol  $\alpha$  (5).

Au contraire, Darzens, en abaissant à 160°-180° la température du nickel catalyseur, a pu réaliser une addition régulière d'hydrogène sur le côté pyridique de la molécule, et il a préparé, avec un rendement de 70 pour 100, la tétrahydroquinoléine, bouillant à 245°-250°, identique à celle que fournissent les méthodes de réduction par voie humide (6).

D'autre part, Ipatief, en opérant la même catalyse dans l'hydrogène sous pression de 110<sup>atm</sup>, pendant 12 à 20 heures au-dessus de 240°, a obtenu successivement la tétrahydroquinoléine et la décahydroquinoléine (7).

<sup>(1)</sup> Wyselmegradzky, Ber. chem: Ges., t.XII, 1879, p. 1481 et t.XIII, 1880, p. 2400.

<sup>(2)</sup> Königs, Ber. chem. Ges., t. XIV, 1881, p. 100.

<sup>(3)</sup> Ahrens, Ber. chem. Ges., t. XXIX, 1896, p. 1123.

<sup>(4)</sup> Bamberger et Lengfeld, Ber. chem. Ges., t. XXIII, 1890, p. 1144. — Bamberger et Williamson, Ber. chem. Ges., t. XXVII, 1894, p. 1465.

<sup>(5)</sup> PADOA et CARUGHI, Lincei, 2e série, t. XV, 1906, p. 113.

<sup>(6)</sup> DARZENS, Bull. Soc. chim., 4° série, t. III, 1908, p. 404, et Comptes rendus. t. 149, 1909, p. 1001.

<sup>(7)</sup> IPATIEF, Ber. chem. Ges., t. XLI, 1908, p. 992.

La décahydroquinoléine a été également atteinte par hydrogénation directe en présence de palladium colloïdal (1).

Nous avons pensé qu'on pourrait arriver au même résultat en employant la méthode ordinaire d'hydrogénation sur le nickel, pourvu qu'on opérât à température assez basse. L'expérience a vérifié nos prévisions. Un courant d'hydrogène chargé de vapeurs de quinoléine par barbotement dans cette dernière maintenue à 100°, était dirigé sur une colonne de nickel très actif, préparé par réduction de l'oxyde à 250°: la température du tube à nickel était maintenue entre 130° et 140°.

Dans ces conditions, nous avons condensé un liquide qui bout à partir de 204° et qui, par fractionnement, fournit environ 65 pour 100 de déca-hydroquinoleine sensiblement pure, bouillant à 204°-207°, solidifiable en cristaux qui fondent au-dessus de 40°. La densité du liquide surfondu à 22° est de 0.961.

La décahydroquinoléine est un liquide incolore d'odeur vireuse végétale et de réaction alcaline très intense : nous avons vérifié qu'elle possède les diverses propriétés décrites par Bamberger (loc. cit.). Le picrate recristallisé dans la benzine nous a donné comme point de fusion 149°, au lieu de 151°.

# II. Décahydroquinaldine. - La quinaldine ou pyr-méthyl-2-quinoléine

(qui bout à 246°) peut, comme la quinoleine, être hydrogénée, du côté pyridique, par l'étain et l'acide chlorhydrique, et fournit la tétrahydroquinaldine, bouillant à 250° (2). On n'avait jamais, jusqu'à présent, indiqué la formation d'une décahydroquinaldine.

Nous avons réussi au contraire à préparer facilement, par hydrogénation directe sur le nickel, la *décahydroquinaldine* C'OH'ON. On se sert d'un nickel très actif, maintenu à 180°: le rendement est excellent.

La décahydroquinoléine est un liquide incolore d'odeur vireuse, qui bout à 216° sous  $752^{\text{mm}}$ ;  $d_0^0 = 0,9489$ , et à 20°,  $d_0^{20} = 0,9308$  avec  $n_0 = 1,497$ ; on en déduit pour le pouvoir réfringent moléculaire :  $R_0 = 47,9$  (calculé 47,8).

Elle est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther; comme la décahydroquino-

<sup>(1)</sup> SKITA et MEYER, Ber. chem. Ges., t. XLV, 1912, p. 3587.

<sup>(2)</sup> Döbnen et Miller, Ber. chem. Ges., t. XVI, 1883, p. 2467.

léine, elle bleuit énergiquement le tournesol, fume à l'air et fixe l'anhydride carbonique en un carbonate solide.

Le chlorhydrate, préparé par l'action du gaz chlorhydrique sec sur la solution éthérée de l'alcali, forme une poudre cristalline très déliquescente qui fond à 284° en se détruisant et donnant un liquide brun. Le chloroplatinate est brun cristallin très déliquescent.

L'oxalate acide se présente en aiguilles incolores déliquescentes. Le bichromate est jaune verdâtre. Le picrate, constitué par des lamelles jaunes, fond à 134°.

L'iodométhylate, formé par l'action de l'iodure de méthyle, est cristallisé et fond à 230°.

La phénylurée C<sup>6</sup> H<sup>5</sup> NH. CO. NC<sup>10</sup> H<sup>18</sup>, obtenue par l'isocyanate de phényle, constitue une poudre blanche cristalline qui fond à 148°.

On voit que l'hydrogénation complète de la quinaldine est plus facilement réalisée que celle de la quinoléine. Il y aura lieu d'essayer de la même manière celle des isomères de la quinaldine : les toluquinoléines.

MÉTALLURGIE. — Sur la fragilité produite dans les fers et aciers par déformation à différentes températures. Note de M. Georges Charpy.

On sait que le travail absorbé par la rupture d'un barreau de fer ou d'acier varie avec la température à laquelle est effectuée la rupture et passe généralement par un minimum avant d'atteindre la température du rouge; c'est ce qu'on appelle souvent le phénomène de la fragilité au bleu, quoique, d'après des expériences que nous avons effectuées en 1906 (¹) et qui ont été confirmées par les essais de MM. Guillet et Revillon (²), et ceux plus récents de MM. Goerens et Hartel, la température du maximum de fragilité soit, pour la plupart des aciers, de 450° à 475°, c'est-à-dire nettement supérieure à celle où le métal se colore en bleu par recuit. Un autre phénomène du même genre est constitué par ce qu'on appelle souvent la fragilité après travail au bleu; on a signalé, en effet, à diverses reprises, que certains aciers étaient devenus très fragiles après avoir subi, entre

<sup>(1)</sup> G. CHARPY, Sur l'influence de la température sur la fragilité des métaux (Mémoires de la Société des Ingénieurs civils de France, Bulletin d'octobre 1906).

<sup>(2)</sup> Leon Guillet et Revillon, Expériences sur l'essai au choc à température variable (Revue de Métallurgie, n° 1, janvier 1909, p. 94).

300° et 400°, une déformation qui, à d'autres températures, n'aurait pas altéré notablement leurs propriétés.

Les données obtenues jusqu'ici à ce sujet sont peu nombreuses et d'ailleurs contradictoires. Par exemple, MM. Olry et Bonnet ont observé des augmentations considérables de fragilité par travail à chaud, tandis que M. Desjuzeur, opérant, il est vrai, sur des aciers doux très purs et préalablement trempés, n'a obtenu que des variations très minimes; il serait cependant très important d'élucider cette question, car les résultats fournis par son étude pourraient conduire à modifier profondément les habitudes usuelles dans le travail des métaux ferreux, en proscrivant toute déformation à certaines températures considérées comme critiques.

Nous avons effectué, à ce sujet, diverses expériences dans lesquelles nous avons cherché à séparer plus complètement qu'on ne l'avait fait jusqu'ici les principales variables, savoir : la nature et la grandeur de la déformation, la température et la nature de l'acier employé. Dans une première série, actuellement terminée, nous avons soumis des barreaux à deux flexions successives, égales et de sens contraire, de façon à les ramener finalement à leur forme primitive, en opérant à diverses températures comprises entre o° et 400°. Les barreaux étaient ensuite soumis, dans la région déformée, à l'essai de choc sur entaille au moyen de l'appareil dit mouton-pendule, qui permet de déterminer le travail absorbé par la rupture (ou résilience, dont les variations sont inverses de celles de la fragilité). Ces essais semblent déjà permettre quelques conclusions. On a vérifié d'abord que, ainsi qu'il était facile de le prévoir, la diminution de résilience produite sur un métal donné à une température déterminée était d'autant plus marquée que la déformation était plus grande; on a constaté, en second lieu, que pour un même métal, soumis à une même déformation à diverses températures, l'abaissement de la résilience croît d'abord à mesure que la température s'élève, atteint un maximum aux environs de 250°, et décroît ensuite aux températures supérieures. Cette température défavorable ne coïncide donc nullement avec celle du maximum de fragilité à chaud, qui est de près de 200° plus élevée. Par contre, elle paraît correspondre très exactement à la température du maximum de résistance à la traction, et au minimum d'allongement avant rupture signalé par André Le Chatelier, au maximum de dureté observé par G. Robin, etc.

Quand à la grandeur de la variation de la fragilité produite à une température déterminée par une déformation déterminée, elle varie considérablement suivant la nature du métal employé, ce qui peut expliquer les résultats contradictoires obtenus jusqu'ici. C'est ainsi qu'en opérant sur un acier doux Martin très pur, préalablement trempé (acier A du Tableau ci-après), nous avons retrouvé, pour toutes les températures comprises entre o° et 400°, le résultat signalé par M. Desjuzeur, c'est- à-dire des variations relativement faibles de la résilience.

Par contre, en opérant sur des aciers moins purs, tels que ceux qui sont obtenus couramment au convertisseur Bessemer basique, on voit apparaître la fragilité après déformation, quelquefois d'une façon très accentuée, et dans un intervalle très étendu. De tels aciers, simplement recuits, présentent déjà, en général, à l'état naturel, une grande fragilité, quand on les essaye à la flexion sur entaille, et il n'y a pas intérêt à les examiner à cet état. Mais après trempe à une température convenable, on peut leur conférer une résilience assez élevée, comparable à celle des aciers purs; on constate alors que cette résilience diminue, après une déformation préalable, plus ou moins, suivant la température et suivant l'échanțillon (aciers B et C du Tableau ci-après). Dans quelques cas (acier D), l'augmentation de fragilité apparaît dès la température ordinaire.

Le Tableau suivant donne les résultats obtenus sur divers aciers doux qui correspondent aux cas extrême et moyen, et que nous donnons à titre d'indication, sans chercher, pour le moment, à préciser les caractéristiques des aciers qui présentent le plus de variations, nos essais n'étant pas encore assez nombreux pour cela. Nous voulons seulement faire ressortir que la nature de l'acier joue un rôle prépondérant dans l'augmentation de la fragilité après écrouissage.

	,	Résilience.											
-				Aciers									
	`	- Aciers doux				à?pour100	à 6 pour 100						
	•	A.	В.	C.	D.	nickel.	nickel.						
Essayé sans d	éformation.	44,5	40,0	$43^{ ext{kg}}, 5$	$26^{\mathrm{kg}}, 9$	36,o	kg 29, I						
	/ 15°	38,3	$^{23,9}$	25,4	$_{1},5$	34,3	20,4						
	150	'n	»	<b>»</b> .	n	35,3	20,4						
Essayé	200	40,4	20,6	12,2	$_{ m o}, 5$	33,8	17,8						
après	225	41,1	<b>»</b>	»	»	29,5	14,6						
déformation	250	39,4	17,0	4,8	0,5	30,5	15,1						
à	275	37,3	»	<b>»</b>	<b>»</b>	34,4	13,7						
•	300	40,4	19,4	6, 2	0,5	31,5	18,5						
	400	41,5	25,2	10,9	0,5	35,3	28,5						

Les deux dernières colonnes du Tableau sont relatives à des aciers doux

contenant respectivement 2 pour 100 et 6 pour 100 de nickel; nous avons recherché l'influence de cet élément parce que, ainsi que l'ont montré les expériences antérieures, il atténue beaucoup la variation de la fragilité avec la température. Ces aciers étant comparables, comme pureté et comme mode de fabrication, à celui qui fait l'objet de la première colonne, il semblerait que l'influence du nickel est plutôt nuisible; mais il ne faut pas oublier que l'acier à 6 pour 100 de nickel présente une résistance environ deux fois plus forte que l'acier sans nickel, un allongement avant rupture beaucoup plus faible et que, par suite, la même déformation est relativement beaucoup plus importante pour ce métal. Il y a là un nouvel indice de la corrélation qui existe entre le phénomène que nous étudions et la diminution de ductilité du métal à chaud.

En résumé, l'augmentation de fragilité produite dans l'acier par écrouissage prend des valeurs très différentes, suivant la nature de l'acier employé, mais varie toujours régulièrement avec la température à laquelle est effectuée la déformation, sans présenter de discontinuité, et passe par un maximum vers 250°; il suffira donc, pour éliminer les métaux dangereux, de faire un essai aux environs de cette température, qui paraît coïncider avec celle du minimum de ductilité et qui diffère de près de 200° de celle du minimum de résilience.

M. Gaston Bonnier fait hommage à l'Académie du Tome II de l'Ouvrage Flore complète (illustrée en couleurs) de France, Suisse et Belgique, dont il est l'auteur. Ce volume comprend plus de 600 figures en couleurs reproduites d'après nature par la photogravure et qui se rapportent au texte comprenant les familles suivantes: Cistinées, Violariées, Résédacées, Droséracées, Polygalées, Frankéniacées, Caryophyllées, Élatinées, Linécs, Tiliacées, Malvacées, Géraniées, Hypéricinées, Acérinées, Ampélidées, Hippocastanées, Méliacées, Balsaminées, Oxalidées, Zygophyllées, Hespéridées, Rutacées, Coriariées, Célastrinées, Staphyléacées, Ilicinées, Rhamnées, Térébinthacées et les premiers genres de la grande famille des Papilionacées.

La description détaillée de toutes les espèces, des sous-espèces et variétés donne, en dehors de l'énumération des caractères spécifiques, l'aspect général que présente la plante dans la Nature lorsqu'elle offre un intérêt pour la Géographie botanique, et des indications biologiques sur son développement, sa multiplication, sa variation sous l'influence du milieu.

A la suite du nom scientifique de chaque espèce et des synonymes, se trouvent les noms vulgaires en français, anglais, allemand, flamand et italien. Les usages et les propriétés des plantes sont énumérés, comprenant les applications à l'alimentation, l'agriculture, l'horticulture, la sylviculture, l'apiculture, l'industrie, la médecine et la chimie végétale. Viennent ensuite, pour chaque espèce, sa distribution géographique en France, en Suisse, en Belgique, puis en Europe et hors d'Europe, avec son extension en altitude, ses habitats et les terrains où la plante croît de préférence.

Pour chaque famille, les liaisons entre les genres sont indiquées ainsi que les affinités avec les familles voisines. A propos des familles importantes, telles que celle des Caryophyllées, un schéma graphique indique le nombre d'espèces de chaque genre et fait voir, par des lignes de longueur inversement proportionnelle au nombre des caractères communs, les relations qu'on peut établir entre les divers genres de la famille.

Le Tome III de cette Flore complète, qui comprendra 12 volumes, sera

achevé dans quelques mois.

M. Verschaffel adresse à l'Académie le Tome XII des Observations faites à l'Observatoire d'Abbadia, contenant les observations faites au cercle méridien en 1912.

#### RAPPORTS.

RAPPORT sur un Mémoire de M. Louis Roy intitulé: « Sur le mouvement des milieux visqueux et les quasi-ondes ».

(Commissaires: MM. Boussinesq, Émile Picard; Duhem, rapporteur.)

Tout petit mouvement d'un fluide affecté de viscosité se laisse décomposer en deux autres petits mouvements: un mouvement longitudinal et un mouvement transversal; chacune des composantes du mouvement transversal vérifie une équation aux dérivées partielles du second ordre de forme bien connue, car c'est une équation de cette forme que vérifie la température au sein d'un milieu conducteur; mais l'équation vérifiée par chacune des composantes du mouvement longitudinal est une équation aux dérivées

partielles du troisième ordre de la forme

(1) 
$$\lambda \frac{\partial \Delta \varphi}{\partial t} + \alpha^2 \Delta \varphi - \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = 0,$$

où λ est le coefficient de viscosité du milieu.

Cette équation se rencontre également dans l'étude des petits mouvements des milieux élastiques isotropes et affectés de viscosité; tout petit mouvement d'un tel milieu se laisse encore décomposer en un petit mouvement longitudinal et un petit mouvement transversal; chacune des trois composantes du petit mouvement longitudinal vérifie une équation de la forme (1); chacune des trois composantes du petit mouvement transversal vérifie une équation de la même forme, mais dont les coefficients ont d'autres valeurs.

Enfin la considération de l'équation (1) se retrouve encore dans la théorie, donnée par Helmholtz, de la propagation de l'électricité au sein d'une masse conductrice; chacune des trois composantes de la densité de courant longitudinale vérifie une équation de la forme (1).

L'équation aux dérivées partielles (1) paraît donc appelée à jouer un rôle fort important en diverses questions de Physique mathématique, en sorte qu'une étude analytique détaillée de cette équation est très souhaitable.

La méthode d'Hugoniot met aisément en évidence un caractère qui distingue cette équation de l'équation des petits mouvements des fluides non visqueux, à laquelle elle se réduit lorsqu'on fait  $\lambda = 0$ . Cette dernière équation admet des ondes, entendues au sens d'Hugoniot, qui se propagent avec une vitesse constante ; l'équation (1), au contraire, est incompatible avec l'existence d'ondes qui se propagent.

Ce caractère rapproche l'équation (1) de l'équation de la conductibilité de la chaleur. Mais un autre caractère vient opposer l'une à l'autre ces deux équations. Une intégrale de l'équation de la conductibilité de la chaleur est analytique lors même que la distribution initiale de la température est, sur certaines surfaces, dépourvue de ce caractère. Au contraire, pour l'équation (1), il n'apparaît pas comme impossible, suivant la méthode d'Hugoniot, que les surfaces le long desquelles, à l'instant initial,  $\varphi$  ou  $\frac{\partial \varphi}{\partial t}$  cesse d'être analytique, gardent indéfiniment ce caractère, tout en demeurant fixes dans l'espace et en constituant ainsi des ondes immobiles.

M. Louis Roy n'a pas voulu se contenter, au sujet de l'équation (1), de ces très pauvres renseignements; il s'est proposé de pousser plus loin l'étude.

analytique de cette équation, du moins dans le cas le plus simple; ce cas est celui où, le mouvement se faisant par tranches, on peut supprimer les deux variables y et z et réduire l'équation (1) à la forme

(2) 
$$\lambda \frac{\partial^3 \varphi}{\partial x^2 \partial t} + a^2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = 0.$$

Le problème posé et résolu dans le Mémoire qui est soumis à notre examen consiste à trouver, pour toute valeur réelle de x et pour toute valeur positive de t, l'expression de la fonction  $\varphi(x, t)$  lorsqu'on connaît, pour t = 0 et pour toute valeur de x, l'expression f(x) de  $\varphi$  et l'expression g(x) de  $\frac{\partial \varphi}{\partial t}$ .

L'intégrale obtenue est extrêmement compliquée.

Lorsqu'on suppose nulle la viscosité du milieu, l'équation (2) se réduit à l'équation des cordes vibrantes, c'est-à-dire à la première équation aux dérivées partielles qui ait été intégrée; cette intégration fut, on le sait, donnée par Dalembert.

La comparaison entre la simplicité de l'intégrale de Dalembert et la complexité de l'intégrale obtenue par M. Roy est bien propre à mettre en évidence l'extrême complication qu'on introduit dans tout problème de Mécanique physique aussitôt qu'on y veut tenir compte de la viscosité.

En dépit de sa complexité, l'intégrale obtenue pour l'équation (2) se prête à une démonstration rigoureuse des propriétés que la méthode d'Hugoniot laissait deviner. Toute intégrale de l'équation (2) demeure indéfiniment analytique pour une valeur donnée de x, si f(x) et g(x) sont analytiques pour cette même valeur de x; mais une valeur de x qui interrompt le caractère analytique soit de f(x), soit de g(x), interrompt aussi en général, pour toute valeur positive de t, le caractère analytique de  $\varphi(x,t)$ ; cette intégrale comporte donc des ondes immobiles, au sens qu'Hugoniot a donné à ce mot onde, et ce sont les seules ondes qu'elle puisse présenter.

Une étude plus détaillée de la fonction  $\varphi(x, t)$  exigerait certaines intégrations qui se heurtent à de graves difficultés. Pour tourner ces difficultés, M. Louis Roy emploie un artifice ingénieux qui diminue, il est vrai, quelque peu, sinon pour le physicien, du moins pour le mathématicien, la généralité de son analyse.

Au lieu de se donner, pour expressions initiales de  $\varphi$  et de  $\frac{\partial \varphi}{\partial t}$ , deux fonctions arbitraires de x, f(x) et g(x), il se donne deux fonctions, f(x, z),

g(x,z'), dont chacune dépend non seulement de x, mais encore d'un autre paramètre, z ou z'. Il choisit ces fonctions de telle sorte que, pour z=0, z'=0, elles se réduisent aux fonctions arbitrairement données f(x), g(x), et que, pour des valeurs positives et suffisamment petites de z et de z', elles diffèrent respectivement aussi peu qu'on veut de ces fonctions f(x), g(x). D'autre part, il choisit ces deux fonctions f(x), g(x), de telle sorte que, pour des valeurs positives (et non nulles) de z, z', les intégrations demandées se laissent effectuer. Les fonctions qu'on rencontre dans l'étude du refroidissement d'une barre indéfinie fournissent, pour f(x,z), g(x,z'), des expressions douées des caractères désirés.

Au problème primitif, qu'on retrouverait en faisant z = 0, z' = 0, M. Roy substitue le nouveau problème qu'on obtient en donnant à z et à z' des valeurs positives quelconques. Au point de vue mathématique, la généralité se trouve restreinte. Au point de vue physique, les déterminations initiales f(x), g(x) sont nécessairement connues avec une certaine approximation; des lors, on pourra toujours donner à z et à z' des valeurs positives assez petites pour que les fonctions f(x, z), g(x, z') représentent f(x) et g(x) avec l'approximation désirée.

La solution ainsi transformée permet l'examen d'une question importante et délicate.

Lorsque le physicien étudie une expérience d'Hy drodynamique ou d'Acoustique, il se trouve avoir affaire à un fluide, tel que l'air, qui est en réalité très peu visqueux, mais qu'on ne peut regarder comme rigoureusement dénué de viscosité. Le physicien emprunte au mathématicien les formules que celui-ci a obtenues en traitant des fluides non visqueux, et il admet que ces formules s'appliquent sensiblement à un fluide très peu visqueux. Nul ne doute que cette intuition ne soit légitime. Mais on ne peut demander au mathématicien de la justifier et de dire si, en toutes circonstances, la solution d'un problème relatif au fluide non visqueux est la limite de la solution du problème correspondant relatif au fluide très peu visqueux.

Dans le cas particulier qui nous occupe, cette question peut se formuler ainsi:

L'expression obtenue pour  $\varphi(x, t)$  est une fonction du coefficient de viscosité  $\lambda$ ; cette fonction varie-t-elle d'une manière continue avec  $\lambda$  pour les valeurs de  $\lambda$  voisines de zéro et même pour  $\lambda = 0$ ?

L'analyse qui permet de répondre affirmativement à cette question est compliquée et délicate. L'expression de  $\varphi(x,t)$  est la somme de deux

intégrales; l'une est celle qu'on obtiendrait si, gardant f(x), on supposait g'(x) = 0; l'autre, celle qu'on obtiendrait si, gardant g'(x), on faisait f(x) = 0. Cette circonstance, qui résulte du caractère linéaire de l'équation (2), permet de scinder en deux temps la démonstration par laquelle M. Louis Roy justifie, dans le cas particulier qu'il étudie, l'intuition du physicien; à la question précédemment formulée, elle permet de donner une réponse affirmative.

Les propriétés que possède l'intégrale de l'équation (2), pour les très petites valeurs du coefficient de viscosité  $\lambda$ , permettent d'étudier la propagation des *quasi-ondes*.

Lorsque  $\lambda$  est rigoureusement nul, l'équation (2) se réduit à l'équation des cordes vibrantes; il peut alors arriver que, pour un système donné de valeurs de x et de t,  $\varphi$ ,  $\frac{\partial \varphi}{\partial x}$ ,  $\frac{\partial \varphi}{\partial t}$  soient des fonctions continues, mais que les dérivées secondes de  $\varphi$  ou, au moins, quelqu'une d'entre elles, soient discontinues; on a alors, à l'instant t, selon le langage d'Hugoniot, une onde plane proprement dite, dont la valeur considérée de x est l'abscisse; cette onde se propage, soit dans le sens de l'axe des x, soit en sens contraire, avec la vitesse a qui est la vitesse du son dans le milieu considéré.

Si le coefficient de viscosité  $\lambda$  n'est pas rigoureusement nul, l'existence d'une telle onde progressive est une impossibilité; mais on peut observer la propagation de quasi-ondes. Entre deux valeurs de x très voisines, à un instant donné t, les dérivées secondes de  $\varphi$ , sans être discontinues, éprouvent une très notable variation. Au lieu du plan de discontinuité, perpendiculaire à l'axe des x, qui constituerait, à l'instant t, une onde véritable, nous avons une couche de passage extrêmement mince qui constitue une quasi-onde.

M. Roy a étudié l'allure de ces quasi-ondes, d'abord en supposant nul le déplacement initial f(x), puis en supposant nulle la vitesse initiale g(x). Le cas général s'obtient, nous le savons, en superposant ces deux cas particuliers.

Toute quasi-onde se déplace avec le temps, soit dans le sens de l'axe des x, soit en sens contraire, avec une vitesse égale à a. En outre, au fur et à mesure qu'une quasi-onde se propage, son épaisseur augmente et les variations qu'éprouvent, en la traversant, les dérivées secondes de  $\varphi$ , deviennent de moins en moins rapides; la ressemblance qu'elle offrait, au début de la propagation, avec une onde véritable, va en s'effaçant de plus en plus; tandis que l'onde véritable se propage en demeurant toujours identique à elle-même, la quasi-onde s'évanouit peu à peu.

Le problème qu'a abordé et résolu M. Louis Roy est un des plus simples qu'on puisse se proposer dans l'étude du mouvement des milieux visqueux; il n'a pu, cependant, être traité qu'en faisant appel aux ressources multiples d'une analyse délicate et compliquée. D'autre part, en dépit de leur particularité, les résultats obtenus mettent vivement en lumière les rapports qui existent entre les problèmes relatifs aux milieux peu visqueux et les problèmes qui leur correspondent dans la théorie des milieux absolument dénués de viscosité; ils justifient, dans le cas spécial que l'aiteur a voulu traiter, l'intuition par laquelle les physiciens regardent ces problèmes-ci comme des formes limites de ceux-là; ils laissent deviner combien cette justification serait difficile à donner d'une manière générale.

En raison de l'intérêt que présente le Mémoire de M. Louis Roy, votre Commission vous propose d'en ordonner l'insertion aux Mémoires des

Savants étrangers.

L'Académie adopte la conclusion de ce Rapport.

#### ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Correspondant pour la Section de Mécanique, en remplacement de M. Duhem, élu Membre non résident.

Au premier tour de scrutin, le nombre de votants étant 44,

M. H. Parenty	obtient	•			•		$3_2$	suffrage	S
M. Ariès									
M. J. Andrade									
M. Petot									

M. H. PARENTY, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est élu Correspondant de l'Académie.

#### CORRESPONDANCE.

M. le Secrétaire perpétuel annonce le décès de M. Harry Rosenbusch, Correspondant pour la Section de Minéralogie.

- M. le Secrétaire perpétuel invite les personnes qui désirent occuper l'un des deux postes d'étude que M. le Ministre de l'Instruction publique a acquis pour la France au Laboratoire international du mont Rose, à envoyer leur demande à l'Académie des Sciences.
- M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, les Ouvrages suivants :
- 1º H. Sudre, Rubi Europæ vel monographia iconibus illustrata Ruborum Europæ.
- 2º Inventaire sommaire de la Correspondance de G.-A. Daubrée, conservée à la bibliothèque de l'Institut, par Adolphe Regnier. (Présenté par M. Bigourdan.)

GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE. — Sur les courbes algébriques à torsion constante, de genre non nul. Note (¹) de M. Gambier.

1. La détermination effective des courbes algébriques (A) à torsion constante dépend de l'étude de trois intégrales abéliennes attachées à une courbe plane algébrique. On exprime d'abord que les singularités logarithmiques disparaissent; pour cela on étudie individuellement chaque point à l'infini de l'indicatrice (B) des torsions (voir aux Comptes rendus la Note de M. Darmois du 22 décembre 1913 et la mienne du 12 janvier 1914). Si (A) est unicursale, cela suffit; mais si (A) est de genre n non nul, il faut encore que chacune des trois intégrales n'ait pas de périodes, d'où un total de 6n conditions qui font intervenir cette fois l'ensemble complet des points à l'infini de (B).

Existe-t-il donc une courbe (A) à laquelle s'associent un nombre fini ou infini de nouvelles courbes  $(A_i)$  dont les indicatrices  $(B_i)$  possèdent exactement le même ensemble de points à l'infini que (B), les entiers caractéristiques p, q, i de chaque point étant les mêmes sur (B) et  $(B_i)$ ? (voir ma Note du 12 janvier 1914).

Je donne ici un exemple de cette espèce. Les courbes  $(A_1)$  sont en nombre infini; le genre et le degré commun des courbes (A),  $(A_1)$ , le

<sup>· (1)</sup> Présentée dans la séance du 26 janvier 1914.

nombre de paramètres dont elles dépendent peuvent devenir aussi grands qu'on veut.

Ces courbes sont le premier exemple obtenu explicitement de courbes algébriques non unicursales à torsion constante. Les méthodes indiquées dans les Notes déjà citées rendaient assez vraisemblable l'existence de telles courbes, par le dénombrement simultané des inconnues et des équations de condition, mais ne garantissaient pas la compatibilité de ces systèmes d'équations.

2. La courbe (B) est le lieu du point c, c', c''; nous posons

$$c = \frac{1 - \alpha \beta}{\alpha - \beta}, \quad c' = i \frac{1 + \alpha \beta}{\alpha - \beta}, \quad c'' = \frac{\alpha + \beta}{\alpha - \beta}.$$

Si  $\theta$  est une fonction algébrique de  $\alpha$ , K une constante numérique, l'équation  $\beta - \alpha = \frac{K}{\theta}$  définit un système de courbes sphériques (B) ayant toutes les mêmes points à l'infini; d'après M. Fouché, il faut et suffit que

$$\int \frac{d\alpha}{(\beta-\alpha)^2}, \qquad \int \frac{\beta d\alpha}{(\beta-\alpha)^2}, \qquad \int \frac{\beta^2 d\alpha}{(\beta-\alpha)^2}$$

soient fonctions algébriques de a, quel que soit K, c'est-à-dire que

$$\int \theta^2 d\alpha, \quad \int \theta^2 \alpha d\alpha, \quad \int \theta^2 \alpha^2 d\alpha, \quad \int \theta d\alpha, \quad \int \theta \alpha d\alpha$$

soient fonctions algébriques de a.

Intégrons par parties: il est nécessaire et suffisant de connaître deux fonctions algébriques  $\alpha$  et  $\theta$  d'une même variable p telles que

$$\int \alpha d(\theta^2), \quad \int \alpha^2 d(\theta^2), \quad \int \alpha^3 d(\theta^2), \quad \int \alpha d\theta, \quad \int \alpha^2 d\theta$$

soient fonctions algébriques de p.

On aperçoit aisément une solution particulière;  $A_1, A_2, ..., A_{2n}, \lambda, \lambda_1, ..., \lambda_{m-1}$  étant des constantes, posons

$$\theta^{2} = 4 p^{2n+1} + 2 A_{1} p^{2n-1} + 2 A_{2} p^{2n-2} + \ldots + 2 A_{2n},$$
  

$$\alpha = \lambda p^{m} + \lambda_{1} p^{m-1} + \ldots + \lambda_{m-1} p.$$

Les trois premières intégrales sont égales à des polynomes en p, les deux dernières se ramènent à une somme linéaire d'intégrales de première et seconde espèce relatives à la courbe hyperelliptique  $(\theta, p)$  de genre n.

L'intégrale  $\int \alpha \, d\theta$  donne 2n conditions linéaires et homogènes par rapport aux  $\lambda$ , l'intégrale  $\int \alpha^2 \, d\theta$  donne 2n conditions quadratiques et homogènes par rapport aux  $\lambda$ ; si donc  $m \ge 4n + 1$ , on aura une solution dépendant des arbitraires  $A_1, A_2, \ldots, A_{2n}$  et de m - 4n paramètres arbitraires supplémentaires.

## 3. Le calcul se fait aisément en posant

$$I_n = \int \frac{p^r dp}{\theta}$$

puis calculant

$$\frac{d\theta}{dp} = \frac{2(2n+1)p^{2n} + (2n-1)A_1p^{2n-2} + \dots}{\theta}$$

et en dérivant  $p^r\theta$ , ce qui donne une relation de récurrence entre  $I_{r+2n}$ ,  $I_{r+2n-1}$ , ...,  $I_{r-1}$ . Comme il importe de donner un exemple précis, opérons ainsi : soit

$$\theta^2 = 4p^{2n+1} - 4p, \quad \alpha = Ap^{4n+1} + Bp^{2n+1} + Cp,$$

d'où

$$\frac{d\theta}{dp} = \frac{2[(2n+1)p^{2n}-1]}{\theta}, \qquad p^r\theta = (4r+4n+2)I_{r+2n} - (4r+2)I_r,$$

$$\frac{1}{2}\int \alpha d\theta = (2n+1)AI_{6n+1} + [(2n+1)B-A]I_{4n+1} + [(2n+1)C-B]I_{2n+1} - CI_1.$$

La formule de récurrence ramène  $\int \alpha \, d\theta$  à une partie algébrique plus un terme en I, dont on égale le coefficient à zéro; si l'on regarde A, B, C comme les coordonnées d'un point de l'espace à trois dimensions, l'équation linéaire obtenue représente un plan passant par l'origine;  $\int \alpha^2 \, d\theta$  donne de même une équation homogène qui représente un cône du second degré: or le calcul a été dirigé de façon à obtenir une solution A = o, B + C = o non acceptable, car elle donnerait

$$\alpha = \lambda \theta^2$$
,  $\beta = \alpha + \frac{K}{\theta}$ ,

c'est-à-dire une indicatrice (%) unicursale; nous prenons donc la seconde génératrice commune au plan et au cône en résolvant une équation du premier degré à coefficients entiers.

Pour simplifier, je me borne à indiquer le résultat pour n = 1, on a

$$A = 23 \times 39 K_1$$
,  $B = 1210 K_1$ ,  $C = -5 \times 81 K_1$ 

K, étant une constante,

$$c = \frac{p'}{K} [\mathbf{I} - (\mathbf{A}p^5 + \mathbf{B}p^3 + \mathbf{C}p)^2] - (\mathbf{A}p^5 + \mathbf{B}p^3 + \mathbf{C}p),$$

$$c' = \frac{ip'}{K} [\mathbf{I} + (\mathbf{A}p^5 + \mathbf{B}p^3 + \mathbf{C}p)^2] + i(\mathbf{A}p^5 + \mathbf{B}p^3 + \mathbf{C}p),$$

$$c'' = \frac{2p'}{K} [\mathbf{A}p^5 + \mathbf{B}p^3 + \mathbf{C}p] + \mathbf{I},$$

p étant la fonction de Weierstrass définie par  $p'^2u = 4p^3u - 4pu$ .

Le cône directeur des binormales est de degré 23, il a en commun avec le cône isotrope de même sommet une seule génératrice commune correspondant à un cycle et de degré égaux à 10; la courbe (&) est de degré 36.

Ici le groupe de points à l'infini ne comprend qu'un seul élément; la courbe (&) est imaginaire et par suite nous donne une nouvelle surface algébrique réelle applicable sur le paraboloïde de révolution.

Il est permis d'espérer obtenir par un procédé semblable des courbes (%) reelles.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur les extensions de la formule de Stokes, les équations de Monge-Ampère et les fonctions analytiques de deux variables. Note de M. A. Buhl, présentée par M. Émile Picard.

La rencontre que signale M. Goursat (Comptes rendus, 5 janvier 1914), à propos d'une certaine partie de mon Mémoire Sur les transformations et extensions de la formule de Stokes, me semble explicable par la différence apparente des points de départ. Après étude du Mémoire de l'éminent géomètre, le rapprochement me semble pouvoir être plus fécond que regrettable.

Toute équation de Monge-Ampère peut être mise sous forme

 $\gamma$  désignant un contour fermé quelconque tracé sur une surface intégrale et y enfermant une aire  $\Gamma$  simplement connexe.  $\Theta$ , P, Q, R, S, T sont des fonctions de x, y, z, p, q.

L'égalité (1) exprime plus qu'une propriété liée plus ou moins accessoirement à l'équation de Monge-Ampère: c'est une véritable équation intégrale équivalente à tous les points de vue à l'équation classique. On peut s'en

convaincre de diverses manières, mais le plus simple est d'appliquer la formule (D) de mon Mémoire précité au second membre de (1); on retrouve instantanément l'équation aux dérivées partielles.

Il peut arriver (et même il arrive dans presque tous les cas que je connais) que l'énoncé d'un problème de Géométrie se traduise *immédiatement* par une équation (1). Ainsi, sur les surfaces développables, p est, par définition, fonction de q; on a donc

$$o = \int_{\mathbf{y}} p \, dq.$$

Le problème de Bäcklund se traduit par l'équation

$$o = \int_{\gamma} p' \, dx' + q' \, dy',$$

où x', y', z', p', q' sont fonctions imposées de x, y, z, p, q, etc.

Cette méthode de mise en équation, au moyen de la formule (D), est absolument analogue à celle qui permet d'obtenir les équations de la Physique mathématique en partant des formules ordinaires de Stokes ou de Green; c'est elle qui m'intéresse et c'est pour elle que j'ai été amené à construire (D).

Le cas de 0 = 0 a évidemment une simplicité et une importance spéciales. Qu'on le traite directement ou sous la forme du problème de Bäcklund, en se fondant sur ce que l'équation (2) est aussi générale que (1) pour 0 = 0, ce cas paraît réserver encore bien des résultats intéressants.

Pour tenter de mettre une équation de Monge-Ampère sous la forme (1), avec  $\Theta = \mathbf{o}$ , on la multiplie par un facteur que M. Goursat appelle  $\lambda(x,y,z,p,q)$  et que j'ai appelé  $\mu$  à cause de son analogie avec un multiplicateur jacobien. Il faut que  $\mu$  satisfasse à un système de cinq équations aux dérivées partielles, système que des dérivations ne peuvent réduire, en général, à moins de deux équations. Mais  $\mu$  existe dans de nombreux cas particuliers dont quelques-uns sont signalés par M. Goursat et moi. Voici une remarque récente.

Cherchons le multiplicateur  $\mu$  pour la simple équation de Laplace r+t=0. Il faut, dans le système (K) de mon Mémoire précité, faire

$$K = 0$$
,  $A = 1$ ,  $B = 0$ ,  $C = 1$ ,  $D = 0$ .

Ce système se réduit alors à  $\mu_z = 0$  et à

(3) 
$$\mu_{xx} + \mu_{yy} = 0$$
,  $\mu_{xp} - \mu_{yq} = 0$ ,  $\mu_{xq} + \mu_{yp} = 0$ ,  $\mu_{qq} + \mu_{pp} = 0$ .

C'est le système auquel satisfait la partie réelle (ou la partie purement

42

imaginaire) d'une fonction analytique des deux variables x + iy, q + ip ('). Cette propriété est facile à isoler et à établir directement, mais, à mon avis, il y a grand intérêt à ne pas l'isoler.

Retrouver (3) dans (K) lie les études précédentes à une étude directe de la partie réelle (ou de la partie purement imaginaire) d'une fonction analytique de deux variables, étude dont M. Picard a signalé la difficulté (loc. cit., p. 257).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur l'intégration de certains systèmes d'équations différentielles. Note (2) de M. E. Cartan, présentée par M. P. Appell.

Dans une Note toute récente (Journal de Crelle, t. 143, p. 300), M. Zervos généralise une démonstration donnée par M. Hilbert de l'impossibilité de la résolution de l'équation indéterminée

$$\frac{dz}{dx} = \left(\frac{d^2y}{dx^2}\right)^2,$$

par des formules de la forme

$$x = \varphi(t, \omega, \omega_1, \ldots, \omega_r), \quad y = \psi(t, \omega, \omega_1, \ldots, \omega_r), \quad z = \chi(t, \omega, \omega_1, \ldots, \omega_r),$$

où t désigne un paramètre arbitraire,  $\omega$  une fonction arbitraire de t,  $\omega_1, \ldots, \omega_r$  ses dérivées successives jusqu'à un certain ordre. Cette question se rattache au problème général de la résolution d'un système de Monge

$$F_i\left(x_1,\ldots,x_r;\frac{dx_2}{dx_1},\ldots,\frac{dx_r}{dx_1}\right)=0 \qquad (i=1,2,\ldots,r-2).$$

M. Goursat a consacré à ce problème un intéressant article (Bulletin de la Société mathématique de France, t. XXXIII, 1905, p. 201) et a indiqué certains cas où il peut être intégré par des formules de la nature indiquée plus haut.

Il est possible d'indiquer la condition nécessaire et suffisante pour que la solution générale d'un système d'équations différentielles, dans le cas où cette solution dépend d'une fonction arbitraire d'un argument, soit susceptible de la forme particulière en question que nous appellerons la forme (D); on peut même supposer que, dans les formules qui donnent la variable indépendante et les fonctions inconnues, entrent des constantes arbitraires en nombre fini. Pour énoncer cette condition, il convient de remplacer le système différentiel donné par un système d'équations aux différentielles

<sup>(1)</sup> Cf. E. Picard, Analyse, t. II, 2e édition, p. 256.

<sup>(2)</sup> Présentée dans la séance du 26 janvier 1914.

totales, ce qui est toujours possible; ce sera un système de n équations de Pfaff à n+2 variables, dont n+1 seront regardées comme fonctions inconnues de la dernière.

Rappelons d'abord la notion de système dérivé d'un système donné S. Si le système est formé des équations

$$\omega_1 = 0, \quad \omega_2 = 0, \quad \dots, \quad \omega_n = 0,$$

le système dérivé S' est formé des équations de la forme

$$\lambda_1 \omega_1 + \lambda_2 \omega_2 + \ldots + \lambda_n \omega_n = 0$$

qui jouissent de la propriété que l'expression différentielle bilinéaire

$$\lambda_1(d\omega_1^{\delta}-\delta\omega_1^d)+\ldots+\lambda_n(d\omega_n^{\delta}-\delta\omega_n^d)$$

s'annule en tenant compte des équations

$$\omega_i^d = 0, \quad \omega_i^\delta = 0 \quad (i = 1, 2, ..., n).$$

Le système dérivé S' n'est identique au système S que si celui-ci est complètement intégrable; en général l'ordre de S' (nombre des équations linéairement indépendantes) est inférieur à celui de S.

Cela posé, pour que la solution générale du système S d'ordre n à n+2 variables, dont n+1 dépendantes et 1 indépendante, soit susceptible de la forme (D), il faut et il suffit que l'ordre de chacun des systèmes dérivés successifs  $S', S'', \ldots$  soit inférieur d'une unité au plus à l'ordre du précédent.

Si cette condition n'est pas réalisée, soit  $S^{(n-\rho)}$  le premier système dérivé dont l'ordre soit supérieur de deux unités au système dérivé suivant  $S^{(n-\rho-1)}$ .

Convenons d'appeler classe du système S cet entier  $\rho$ , qui est au moins égal à 2. Cela posé, étant donnés deux systèmes S et S' de classes différentes  $\rho$  et  $\rho'$  ( $\rho' > \rho$ ), il est impossible d'exprimer la solution générale de S' par des formules dépendant d'une manière déterminée d'une solution arbitraire de S. Dans le cas où les deux classes sont égales, cela n'est possible que si les deux systèmes dérivés d'ordre  $\rho$  correspondants, qui peuvent s'exprimer chacun au moyen de  $\rho + 3$  variables, sont transformables l'un dans l'autre par un changement de variables; alors la solution générale de S peut réciproquement s'exprimer par des formules dépendant d'une manière déterminée d'une solution arbitraire de S': les deux systèmes sont équivalents. Le problème général de l'équivalence absolue des systèmes différentiels est ainsi résolu lorsque la solution générale dépend d'une fonction arbitraire d'un argument.

L'équivalence des systèmes de trois équations de Pfaff à cinq variables  $(\rho = 2)$  a fait l'objet d'un Mémoire que j'ai publié dans les Annales de

l'École Normale (3e série, t. XXVII, 1910, p. 109). L'équation de M. Hilbert correspond au cas le plus simple: le système correspondant admet un groupe de transformations ponctuelles à 14 paramètres.

J'ai communiqué dernièrement à la Société mathématique de France (séance du 14 janvier 1914) quelques applications des théories précédentes à la recherche des familles naturelles de courbes dont les coordonnées sont susceptibles de la forme (D). Je signalerai en particulier, dans l'espace elliptique de courbure 1, les courbes définies par l'équation

$$\frac{1}{T}\pm 1=k\frac{1}{R}$$

où k est un facteur constant. Avec l'interprétation cayleyenne de la géométrie elliptique, ces courbes sont les trajectoires, sous un angle (cayleyen) constant, des droites qui rencontrent deux génératrices imaginaires conjuguées fixes de la quadrique fondamentale.

THÉORIE DES NOMBRES. — Sur la représentation d'un nombre entier par une somme de carrés. Note de M. B. BOULYGUINE, présentée par M. G. Humbert.

Je me permets d'indiquer dans cette Note une formule générale donnant le nombre des représentations d'un entier quelconque par une somme d'un nombre pair de carrés.

Soit

$$n=2^{\alpha}m$$

m étant impair et  $\alpha$  un entier positif ou nul. Je désigne par

$$N_p(n)$$
.

le nombre des solutions de l'équation

$$x_1^2 + x_2^2 + \ldots + x_p^2 = n$$

en nombres entiers positifs, nuls ou négatifs.

Posons ensuite

$$\varphi_{k}(x, y) = x^{4k} - \binom{4k}{2} x^{4k-2} y^{2} + \binom{4k}{4} x^{4k-4} y^{4} + \dots$$

$$= \frac{1}{2} [(x+yi)^{4k} + (x-yi)^{4k}] \qquad (k=1, 2, 3, \dots)$$

et

$$\sum_{p}^{k}(n) = \sum_{\substack{x_1^1 + x_2^2 + \dots + x_p^2 = n}} \varphi_k(x_1, x_2) \qquad {k = 1, 2, 3, \dots \choose p = 2, 3, 4, \dots}$$

où la sommation est étendue à toutes les solutions de l'équation

$$x_1^2 + x_2^2 + \ldots + x_p^2 = n$$

en nombres entiers positifs, nuls ou négatifs.

Introduisons, enfin, en suivant les notations de Liouville, les deux fonctions arithmétiques

$$\zeta_k(m) = \sum_{\delta, d=m} d^k$$

et

$$\rho_k(m) = \sum_{\delta d = m} (-1)^{\frac{\delta - 1}{2}} d^k \qquad (k = 0, 1, 2, 3, ...),$$

dont la première représente la somme des  $k^{\text{ièmes}}$  puissances de tous les diviseurs de m, et la seconde, la valeur absolue de la différence entre la somme des  $k^{\text{ièmes}}$  puissances des diviseurs de m de la forme 4h + 1 et la somme des mêmes puissances des diviseurs de la forme 4h + 3.

Ces notations introduites, je peux exprimer le résultat que j'ai obtenu par les formules

$$\begin{split} \mathbf{N}_{8r+2}^{(n)} &= a_r \left[ 2^{4r} \cdot 2^{4r\alpha} + (-1)^{\frac{m-1}{2}} \right] \rho_{4r}(m) \\ &+ a_r^{(1)} \sum_{8r-6}^{1} (n) + a_r^{(2)} \sum_{8r-14}^{2} (n) + \ldots + a_r^{(r)} \sum_{2}^{r} (n), \\ \mathbf{N}_{8r+4}^{(n)} &= b_r \frac{2 + (-1)^n}{3} \frac{(2^{4r+1} - 2) 2^{(4r+1)\alpha} + 2^{4r+2} - 1}{2^{4r+1} - 1} \zeta_{4r+1}(m) \\ &+ b_r^{(1)} \sum_{8r-4}^{1} (n) + b_r^{(2)} \sum_{8r-12}^{2} (n) + \ldots + b_r^{(r)} \sum_{4}^{r} (n), \\ \mathbf{N}_{8r+6}^{(n)} &= c_r \left[ 2^{4r+2} \cdot 2^{(4r+2)\alpha} - (-1)^{\frac{m-1}{2}} \right] \rho_{4r+2}(m) \\ &+ c_r^{(1)} \sum_{8r-2}^{1} (n) + c_r^{(2)} \sum_{8r-10} (n) + \ldots + c_r^{(r)} \sum_{6}^{r} (n), \\ \mathbf{N}_{8r+8}^{(n)} &= d_r(-1)^n \frac{2^{4r+3} \cdot 2^{(4r+3)\alpha} - 2^{4r+4} + 1}{2^{4r+3} - 1} \zeta_{4r+3}(m) \\ &+ d_r^{(1)} \sum_{8r}^{1} (n) + d_r^{(2)} \sum_{8r-8}^{2} (n) + \ldots + d_r^{(r)} \sum_{r}^{r} (n) \\ &+ d_r^{(1)} \sum_{8r}^{1} (n) + d_r^{(2)} \sum_{8r-8}^{2} (n) + \ldots + d_r^{(r)} \sum_{r}^{r} (n) \end{split}$$

Les coefficients  $a_r$ ,  $a_r^{(1)}$ ,  $b_r$ , ... sont des nombres rationnels qui ne dépendent pas de n, et qu'on peut calculer facilement en donnant à n successivement les valeurs  $1, 2, 3, \ldots$  et en résolvant des systèmes d'équations linéaires.

Par exemple, si l'on pose r = 0, on trouve

$$a_0=2, b_0=8, c_0=4, d_0=16;$$

en posant r = 1, on a

$$= 1, \text{ on a}$$

$$a_1 = \frac{4}{5}, \qquad b_1 = 8, \qquad c_1 = \frac{4}{61}, \qquad d_1 = \frac{32}{17};$$

$$a_1^{(1)} = \frac{16}{5}, \qquad b_1^{(1)} = 8, \qquad c_1^{(1)} = \frac{728}{61}, \qquad d_1^{(1)} = \frac{256}{17}.$$

On obtient ainsi les formules connues donnant le nombre des décompositions d'un entier en 2, 4, 6, 8, 10 et 12 carrés et des formules analogues pour les cas de 14 et 16 carrés, qui paraissent être nouvelles.

Le résultat énonce s'obtient par la méthode de comparaison des différents développements en séries que fournit la théorie des fonctions elliptiques, et cette méthode donne aussi un moyen direct pour le calcul des coefficients  $a_r$ ,  $a_r^{(1)}$ ,  $b_r$ , ....

Les démonstrations des propositions énoncées seront données dans un travail plus étendu.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur une question concernant les fonctions entières. Note de M. G. Pólya, présentée par M. J. Hadamard.

Considérons la fonction

(1) 
$$F(x) = ce^{-\gamma x^2 + \delta x} x^r \prod_{v=1}^{\infty} (1 - \delta_v x) e^{\delta_v x}.$$

 $\gamma \geq 0, c, \delta, \delta_1, \ldots, \delta_{\nu}, \ldots$  étant réels,  $\delta_1^2 + \delta_2^2 + \ldots \delta_{\nu}^2 + \ldots$  convergeant. F(x) est le produit de la fonction  $e^{-\gamma x^2}$  et d'une fonction entière arbitraire de genre un, à racines et à coefficients réels. Comme on sait, toutes les dérivées de F(x) ont aussi toutes leurs racines réelles. Cela résulte immédiatement de la remarque qu'il existe une suite des polynomes à racines réelles

$$\Phi_1(x), \quad \Phi_2(x), \quad \dots, \quad \underline{\Phi}_n(x), \quad \dots,$$

convergeant vers F(x). Posons, en effet,

$$\Phi_n(x) = c \left(1 - \frac{\gamma x^2}{n}\right)^n \left(1 + \frac{\delta + \delta_1 + \ldots + \delta_n}{m_n} x\right)^{m_n} x^r \prod_{\gamma=1}^n (1 - \delta_\gamma x),$$

 $m_n$  étant un entier convenablement choisi. (1) représente d'ailleurs la fonction analytique la plus générale qui est limite d'une suite des polynomes à racines réelles (1).

On est ainsi amené à se demander s'il existe ou non d'autres fonctions entières, ayant, de même que toutes leurs dérivées, exclusivement des racines réelles. Cette question me semble très difficile, mais je suis parvenu à en résoudre une partie, bien modeste, en effet, en démontrant le théorème suivant:

I. Supposons la fonction entière F(x) assujettie aux conditions suivantes :

1º Le genre de F(x) est fini;

 $2^{\circ}$  Le nombre des racines de F(x) est fini;

3° Les fonctions F(x), F'(x), F(x), ... ont toutes leurs racines réelles.

Alors F(x) est de la forme (1).

Si la fonction F(x) satisfait aux conditions 1° et 2°, elle est nécessairement de la forme

$$\mathbf{F}(x) = g(x)e^{\mathbf{H}(x)},$$

g(x) et H(x) étant des polynomes. Supposons H(x) de degré m+1; notre proposition revient à celle-ci :

II. Si  $m + 1 \ge 3$ , la fonction (2) aura toujours des dérivées dont certaines racines ne seront pas réelles.

Même conclusion si, m + 1 étant égal à 2, le coefficient de  $x^2$  dans H(x) est positif.

J'ai obtenu une démonstration de ce fait en faisant usage d'une remarque que M. J. Schur a bien voulu me communiquer.

Posons .

$$\frac{d^n F(x)}{dx^n} = g_n(x)e^{H(x)}, \qquad \frac{dH(x)}{dx} = h(x).$$

<sup>(1)</sup> OEuvres de Laguerre, p. 174; Rendiconti Palermo, t. XXXVI, 1913, p. 279.

Les polynomes  $g_n(x)$  sont déterminés par la formule récurrente

d'où

$$g_{n+1}=g_nh+g'_n,$$

(3) 
$$\frac{g'_{n+1}}{g_{n+1}} = \frac{g'_n}{g_n} + \frac{h'}{h} + \frac{1}{\tau + \frac{g'_n}{hg_n}} \frac{d}{dx} \left(\frac{g'_n}{hg_n}\right) \cdot$$

Posons

$$\frac{g'}{g} = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{s_{\nu}}{x^{\nu+1}}, \qquad \frac{h'}{h} = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{t_{\nu}}{x^{\nu+1}}, \qquad \frac{g'_{n}}{g_{n}} = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{S_{n,\nu}}{x^{\nu+1}},$$

 $s_{\nu}$ ,  $t_{\nu}$ ,  $S_{n,\nu}$  étant les sommes des puissances  $\nu^{\text{ièmes}}$  des racines de g(x), h(x),  $g_n(x)$  respectivement. Posons enfin

$$\frac{1}{h(x)} = \frac{p_0}{x^m} + \frac{p_1}{x^{m+1}} + \frac{p_2}{x^{m+2}} + \dots$$

En égalant les coefficients dans (3), on déduit, par voie récurrente, les formules:

Pour v = 0, 1, 2, ..., m,

$$S_{n,\nu} = s_{\nu} + n t_{\nu};$$

Pour v = m + 1, m + 2, ..., 2m + 1,

(5) 
$$S_{n,\nu} = s_{\nu} + n t_{\nu} - \nu \sum_{k=0}^{\nu-m-1} p_k \left[ n s_{\nu-m-1-k} + {n \choose 2} t_{\nu-m-1-k} \right].$$

Si  $g_n(x)$  a toutes ses racines réelles, les quantités  $S_{n,0}, S_{n,1}, \ldots, S_{n,1}, \ldots$ doivent satisfaire à certaines inégalités, dont voici les plus simples :

(6) 
$$S_{n,2\nu} \ge 0, \quad S_{n,2\nu} S_{n,2\nu} - S_{n,\nu+\nu}^2 \ge 0.$$

Nous établirons notre proposition en démontrant que, pour n suffisamment grand, certaines de ces inégalités ne peuvent pas subsister. En vertu des formules (4), (5), les premiers termes des inégalités (6) sont des polynomes par rapport à la variable n. Pour n très grand, le signe de ces polynomes ne dépend que du coefficient de la puissance la plus élevée de n. Or, il est facile d'évaluer ce coefficient.

Premier cas: m+1=2,  $p_0>0$ .  $-S_{n,2}$  est de degré 2, et l'on a

$$S_{n,2} = -p_0 n^2 + \dots$$

Deuxième cas:  $m+1 \ge 3$ , m+1 impair. — On a

$$S_{n,m}S_{n,m+2}-S_{n,m+1}^2=-\left(\frac{m+1}{2}p_0t_0\right)^2n^4+\ldots$$

Troisième cas :  $m + 1 \ge 4$ , m + 1 pair. — On a

$$S_{n,m-1} S_{n,m+3} - S_{n,m+1}^2 = -\left(\frac{m+1}{2} p_0 t_0\right)^2 n^4 + \dots$$

Les coefficients calculés étant négatifs, notre théorème II est démontré dans tous les cas.

PHYSIQUE. — Sur l'obtention des spectres des rayons de Röntgen par simple passage des rayons incidents au travers de feuilles minces. Note de M. de Broglie, présentée par M. E. Bouty.

Il y a déjà un certain temps que MM. Friedrich et Hupka (') ont signalé des figures de diffraction obtenues en plaçant une plaque sensible à quelques centimètres d'une feuille métallique traversée par un faisceau de Röntgen; les apparences ainsi obtenues se présentent sous la forme de halos plus ou moins complets ou de figures étoilées centrées sur le faisceau incident.

En répétant ces expériences, j'ai remarqué que, dans le cas, par exemple, ou l'on obtient une étoile, chaque bras de l'étoile est un petit spectre et si l'on dispose la feuille métallique (à l'orientation de laquelle les figures sont liées, probablement à cause d'une anisotropie venant des traitements antérieurs, laminage, etc., subis par le métal), de façon qu'une branche bien marquée soit perpendiculaire à la fente qui limite le faisceau incident, on enregistre un spectre où les bandes et les lignes du spectre de l'anticathode sont parfaitement reconnaissables (²).

Les observateurs, précédemment cités, avaient attribué leurs résultats à une structure microcristalline de la matière, et même M. Friedrich signalait que les figures semblaient dépendre de la matière de l'anticathode.

Il est probable qu'une multitude de petits cristaux ayant, par exemple, un axe d'orientation commun à cause du laminage, mais orientés indiffé-

<sup>(1)</sup> Physikalische Zeitschrift, 15 août et 15 juillet 1913. M. Lau (Physikalische Zeitschrift, 1er février 1914) a également observé des phénomènes de ce genre.

<sup>(2)</sup> Au moins pour une feuille de platine filtrant une radiation provenant d'une anticathode platine.

remment autour de cet axe, se comportent comme un cristal tournant autour de ce même axe et dès lors fournissent des spectres. Bien entendu, le coefficient de dispersion (interprété par l'équidistance des plans réticulaires réflecteurs) varie avec le métal. Avec une feuille de platine de  $\frac{4}{100}$  de millimètre, la dispersion était environ 1,23 fois plus forte qu'avec les faces cubiques du sel gemme; avec une feuille d'or de  $\frac{4}{200}$  de millimètre, elle était environ 1,34 fois plus forte qu'avec le sel gemme.

Je me propose de rechercher si, dans les métaux tels que le fer, le champ magnétique ne pourrait pas créer une orientation qui se manifesterait par des phénomènes de ce genre.

Au cours d'expériences d'absorption, j'ai eu l'occasion de remarquer, avec M. F.-A. Lindemann, un phénomène dont l'intérêt serait considérable, s'il était bien acquis. Nous avions superposé trois spectres du platine obtenus simultanément (¹), le premier sans absorbant, le second ayant traversé une feuille d'or, et le troisième une feuille de platine. Tandis que l'or absorbait les raies du platine en les affaiblissant sans rien de remarquable, la feuille de platine absorbait énergiquement la partie médiane des raies, en laissant intense les deux bords; on voit immédiatement l'interprétation qui en découlerait si l'on admettait que le platine, qui émet à l'anticathode, émet, à cause d'un effet du genre Döppler, des raies larges dont l'écran de platine interposé n'absorberait qu'une région étroite de résonance.

Ce résultat, très nettement obtenu, à deux reprises, n'a pu être reproduit par la suite; peut-être nécessite-t-il un foyer ponctuel qui ne s'est trouvé réalisé qu'accidentellement. En tout cas, il ne peut être cité que sous toutes réserves.

SPECTROSCOPIE. — Simplification et régularisation des bandes spectrales par le champ magnétique. Note de M. R. Fortrat, présentée par M. E. Bouty.

MM. Deslandres et d'Azambuja (2) consacrent une discussion détaillée à mes expériences sur la modification des bandes spectrales par le champ magnétique. Rien dans leurs communications n'indique qu'ils aient suivi sa variation dans des champs très différents, cela suffirait à expliquer les

<sup>(1)</sup> Par le procédé du cristal tournant.

<sup>(2)</sup> Deslandres et d'Azambuja, Comptes rendus, t. 158, 1914, p. 153.

divergences de vues. Plus tard, à l'occasion d'autres publications, j'entrerai dans le détail des faits visés; aujourd'hui je me bornerai à indiquer une loi qui possède un certain caractère de généralité

Soient n l'écart naturel d'un groupement de raies (doublet ou triplet),  $\delta n$  sa diminution par le champ H, la grandeur

$$\frac{n \cdot \delta n}{H^2}$$

est constante pour un même groupement, tant que  $\delta n$  n'est pas trop grand  $\left(\delta n < \frac{2n}{3}\right)$ . Nous la prendrons comme définition de la sensibilité du groupement de raies.

1° Dans une série régulière de doublets ou de triplets, tous ont la même sensibilité. Cette règle a été vérifiée sur les triplets de l'azote et du carbone et sur les doublets de la bande  $\lambda = 4216$  du cyanogène. De plus, la sensibilité est la même pour les triplets de toutes les bandes du deuxième groupe de l'azote et se retrouve, avec la même valeur, pour les triplets du carbone.

2° Si, dans une série de doublets ou de triplets, l'un d'eux est anormalement large ou étroit, sa sensibilité est anormalement grande ou petite. Le champ produit, en même temps qu'une simplification, une régularisation.

Cette règle contient comme cas particulier celui des doublets anormaux. Par exemple, dans la bande  $\lambda=4390$  du spectre de Swan, toutes les raies anormalement doubles sont simplifiées par le champ, mais leur sensibilité est irrégulière et exceptionnellement grande.

CHIMIE PHYSIQUE. — Étude de la diazotation par la méthode spectroscopique.

Note de M. E. Tassilly, présentée par M. A. Haller.

La méthode indiquée précédemment (¹) pour étudier la diazotation de l'aniline a été appliquée à un certain nombre d'amines cycliques. Voici les résultats de cette étude faite en observant les mêmes conditions expérimentales.

Pour l'aniline on a remarqué que le maximum de diazotation était atteint pratiquement au bout d'une heure, la progression étant ensuite très lente jusqu'à obtention d'une absorption constante au bout de 5 heures.

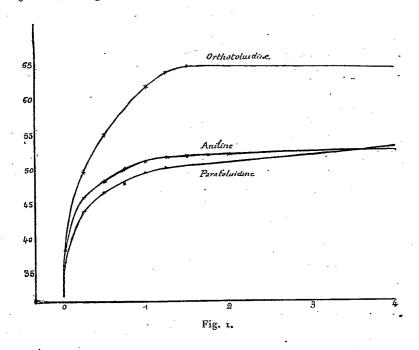
<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 157, 1913, p. 1148.

Avec l'orthotoluidine, l'absorption cesse de croître au bout de 1<sup>h</sup>45<sup>m</sup>, mais à partir de 1<sup>h</sup>15<sup>m</sup> la diazotation devient très lente et l'on peut prendre sans erreur sensible la mesure faite après 1<sup>h</sup>30<sup>m</sup> comme représentant le maximum de diazotation.

Il convient de mentionner que, pour cette amine, l'absorption produite par la matière colorante dérivée est tellement intense qu'il a fallu, au bout de 45 minutes, doubler la dilution pour pouvoir faire les mesures. Les nombres n obtenus ont été corrigés, pour permettre le tracé de la courbe, en appliquant la formule N=2(n-33)+33, la division 33 correspondant au zéro de l'appareil.

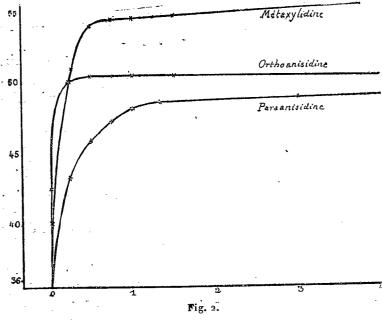
La diazotation de la paratoluidine suit une marche très régulière. Ce maximum est atteint au bout de 5 heures.

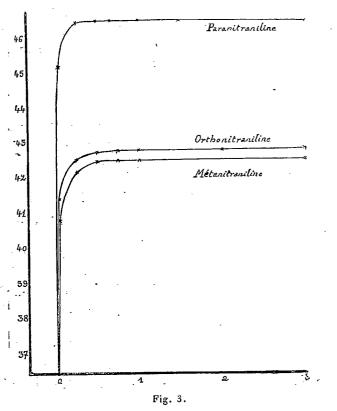
La figure 1, comprend les courbes de diazotation de l'aniline et des deux



toluidines. Sur ces courbes, les temps exprimés en heures sont portés en abscisses, et les ordonnées représentent les différences entre les chiffres lus sur l'appareil et le nombre 33 correspondant au zéro et constituant ainsi le point initial.

Pour la métaxylidine, la diazotation croît rapidement pendant 45 minutes, puis prend à partir de ce moment une allure très lente. Au bout de 3<sup>h</sup>45<sup>m</sup>





la réaction devient négligeable et la quantité de diazorque formée au bout de ce temps peut être considérée comme un maximum.

Avec la paraanisidine, la diazotation est progressive, et le maximum est atteint en 3 heures; tandis que pour l'orthoanisidine, la diazotation, très rapide, est achevée au bout de 15 minutes. La figure 2 met ces phénomènes en évidence.

Pour chacune des trois nitranilines, la diazotation peut être considérée comme totale après 15 minutes (fig. 3).

Avec la toluidine contenant  $2NH^2$ , on a employé pour 1 litre  $\frac{1}{200}$  de molécule-gramme au lieu de  $\frac{1}{100}$  pour opérer toujours dans des conditions comparables. Notons encore que la plage d'absorption de la matière colorante dérivée est beaucoup plus étendue que dans les cas précédents. Le maximum est atteint au bout de 30 minutes.

Pour l'acide sulfanilique, la diazotation est instantanée.

L'étude de l'acide naphtionique, peu soluble, a exigé quelques modifications de détail. C'est ainsi qu'on a mélangé 100<sup>cm²</sup> d'une solution de naphtionate de soude à  $\frac{1}{100}$  de molécule-gramme par litre, avec 300<sup>cm²</sup> de nitrite de soude à 0<sup>g</sup>, 4 par litre et 100<sup>cm³</sup> d'acide chlorhydrique à 20 pour 1000. Le maximum est atteint au bout de 15 minutes. En persistant, on trouve les mêmes nombres et, au bout d'une heure, le diazoïque commence à se décomposer.

CHIMIE MINÉRALE. — Influence de l'agitation sur la dissolution du cuivre dans l'acide nitrique. Note de M. Maurice Drapier, présentée par M. A. Haller.

Au cours d'une étude sur la vitesse de dissolution, dans l'acide nitrique, du cuivre ayant subi différents traitements mécaniques, j'ai eu la surprise de constater que la dissolution ne se produit plus ou du moins ne progresse qu'avec une certaine lenteur lorsqu'on agite la solution. Ce phénomène m'a paru mériter une étude plus complète.

On pouvait supposer, pour l'expliquer, que la chaleur de réaction produit, si la solution est au repos, une élévation locale de température qu'une agitation énergique rend impossible.

Pour vérifier cette hypothèse, j'ai soumis à l'action de l'acide au repos un tube en cuivre parcouru par un rapide courant d'eau à 8°,5 : en 15 minutes, 0°,624 de métal est entré en solution; au contraire, en interrompant le courant d'eau et en agitant l'acide, il ne s'est retrouvé dans la solution, après le même temps, que des traces de cuivre. L'hypothèse n'était donc pas justifiée.

Le même phénomène se reproduit si l'on met le cuivre en mouvement au sein de la solution nitrique. Ce mode opératoire se prête mieux à des expériences quantitatives.

J'ai fait tourner autour de son axe, à différentes vitesses, une baguette cylindrique de cuivre de 7<sup>mm</sup> de diamètre, immergée sur une longueur déterminée dans de l'acide nitrique à différentes concentrations. Il résulte de ces expériences que, dans tous les cas, la quantité de cuivre dissous dans un temps donné diminue d'abord lentement, à mesure qu'augmente la vitesse de rotation; à partir d'une certaine vitesse critique de rotation, la vitesse de dissolution décroît rapidement pour devenir bientôt presque nulle. Cette vitesse critique de rotation augmente avec la concentration de l'acide.

Les chiffres suivants donnent une idée de la netteté du phénomène :

Acide nitrique à 305, 10 par 100cm3.	
Au repos : métal dissous en 10 minutes	
Acide nitrique à 365, 15 par 100cm3.	
Au repos: métal dissous en 15 minutes	os, 397 os, 004
Acide nitrique à 405,50 par 100cm3.	
Au repos : métal dissous en 5 minutes	og, 184 og, 003
Acide nitrique à 478, 20 par 100 cm3.	
Au repos : métal dissous en 5 minutes	os, 269 os, 003
Détail d'une expérience. — Acide nitrique à 408,50 par 1000	m³.
Vitesse en tours Cuivre disso par minute. en 5 minute	
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	

D'autres expériences seront entreprises pour déterminer l'influence de la vitesse *linéaire*.

Il avait été observé déjà par Millon (1) que l'acide nitrique exempt de produits nitreux ne dissout que très lentement le cuivre.

Étant donnée la place qu'il occupe dans l'échelle des tensions, le cuivre ne peut être attaqué que par les acides pouvant jouer le rôle d'oxydants, soit que le métal soit au préalable transformé en oxyde, soit que l'hydrogène soit oxydé à mesure de sa production. Or, Ihle (²) a montré que les vertus oxydantes de l'acide nitrique, peu manifestes lorsque l'acide est pur, sont fortement exaltées par la présence de l'acide nitreux.

Le phénomène décrit plus haut pourrait alors s'expliquer comme suit : la dissolution du cuivre dans l'acide nitrique serait une réaction autocatalysatrice et l'agitation de la solution, en diluant les produits de réduction de l'acide retarderait le moment où leur concentration atteint le degré nécessaire pour que la réaction soit sensiblement catalysée. On ne ferait qu'allonger le temps d'amorçage. C'est ce que des expériences de plus longue durée permettront de contrôler. Quoi qu'il en soit, si l'on ajoute à la solution nitrique des quantités croissantes de nitrite de sodium, l'action de la rotation devient de moins en moins nette et finit par devenir nulle.

D'autres métaux, et en particulier ceux qui occupent dans l'échelle des tensions une place analogue au cuivre par rapport à l'hydrogène, seront étudiés au même point de vue.

Comme on pouvait le prévoir, on constate que, si l'on met au contact de l'acide nitrique deux électrodes de cuivre, l'une au repos, l'autre en rotation rapide, il s'établit entre les deux électrodes une différence de potentiel notable, de l'ordre de 0,1 volt. L'étude de ces différences de potentiel est actuellement en cours.

DYNAMIQUE CHIMIQUE. — Limites d'inflammabilité et retard spécifique d'inflammation. Note (3) de M. L. CRUSSARD, présentée par M. L. Lecornu.

1. Dans une Note du 12 janvier 1914, j'ai donné la loi générale (8) qui, sous forme d'inégalité, régit toutes les combustions permanentes, et qui,

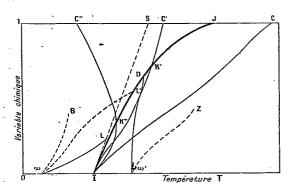
<sup>(1)</sup> Millon, Journal de Pharmacie, 3º série, t. II, 1842, p. 179.

<sup>(2)</sup> IHLE, Zeitschrift für physikalische Chemie, t. XIX, 1896, p. 577.

<sup>(3)</sup> Présentée dans la séance du 26 janvier 1914.

sous forme d'égalité, résout le problème des limites d'inflammabilité. Cette loi est beaucoup plus complexe que le critérium simple donné par MM. Mallard et Le Chatelier, dont j'essaierai d'étudier ici la vraie signification.

2. Limitons-nous (pour simplifier l'exposé) au cas pratiquement réalisé de combustion à pression sensiblement constante, et représentons l'état du corps dans le diagramme α (variable chimique), T (température). Soit IJ la courbe d'inflammation sans retard à droite de laquelle les vitesses de



réaction sont notables, à gauche de laquelle elles sont nulles ou faibles (¹); I est la température d'inflammation commençante, J la température d'inflammation finissante: avec les mélanges usuels, J est notablement supérieur à I, et la dissociation y est encore négligeable. Si, d'autre part, IS est la tangente en I, l'écart de température entre I et S (autrement dit l'élévation unitaire initiale de température d'inflammation) n'est autre que ce qui a été appelé λ dans la Note précitée.

3. La loi de combustion (7) représente une courbe issue de I et aboutissant à un certain point C (qui, rigoureusement, n'est pas la température de combustion à pression constante calculée à partir de l'état initial ω, mais pratiquement peut être confondue avec elle, et en tout cas peut être exactement déterminée).

Dès lors, l'inaptitude à la propagation peut provenir de causes diverses :

a. IC peut partir de l avec une inclinaison plus forte que IS; alors l'inflammation

<sup>(1)</sup> IJ fonctionne donc sensiblement comme courbe des faux équilibres limites si l'on néglige les réactions peu rapides.

est impossible à son début. Ceci peut arriver même avec une position de C à droite de S. Un mélange peut donc être ininflammable, bien que sa température de combustion C soit supérieure à sa température d'inflammation (I), celle-ci fût-elle même corrigée (S) pour tenir compte de l'élévation de température d'inflammation qui accompagne la dilution du mélange dans les produits de sa réaction.

- b. IC peut partir dans l'angle SIT, mais C être à gauche de J (position (C'): alors, forcément, on rencontre (K') la courbe IJ; on peut bien avoir propagation, mais propagation d'une combustion incomplète.
- c. Si G est en C'', à gauche de I, le tracé de la combustion (IK''C'') doit rebrousser chemin, et la continuation de la combustion doit, à un moment donné, être accompagnée d'un refroidissement; ce n'est pas impossible, mais peu vraisemblable.

En outre, comme dans le cas b, la réaction est limitée (K'').

La règle habituelle (température de combustion à pression constante inférieure à la température d'inflammation à ses débuts, C à droite de I) donne donc un critérium négatif de l'aptitude à la propagation d'une combustion complète; si elle n'est pas remplie, il y a propagation d'une combustion incomplète ou bien il n'y a pas de propagation; si elle est remplie, il n'y a pas nécessairement propagation.

4. Retard spécifique d'inflammation et retard à la température d'inflammation. — Ce sont deux conséquences du fait qu'à gauche de IJ les vitesses de réaction sont faibles, mais non nulles.

Retard spécifique d'inflammation. — Même sans déperdition de chaleur au dehors, un mélange brûlant suivant l'adiabatique (ωL, traçable aisément) donnerait un retard d'inflammation: ce serait le temps de description de ωL. Pour une température initiale ω donnée, ce retard est moindre que ceux qu'on observera pratiquement (¹): 1° parce que, à égalité de température, la vitesse de réaction est d'autant plus faible que α est plus grand; 2° parce que, vu l'influence des parois, la température L' est plus forte que L. Pour les mêmes raisons, le retard spécifique à volume constant est plus faible qu'à pression constante.

Naturellement, le champ des retards spécifiques est bien plus étendu que celui des retards observables; on voit par exemple que vers 600°C., le mélange grisou-air a un retard d'un quart d'heure environ. En pratique, l'influence des parois devient trop grande, la courbe de combustion se redresse ( $\omega B$ ) et manque IJ.

<sup>(1)</sup> Et qui sont affectés de l'influence refroidissante des parois qui redresse la courbe de combustion lente de  $\omega L$  en  $\omega L'$ .

Retard à la température d'inflammation. — On peut désigner ainsi le fait que quand on porte le gaz à une température ω' supérieure à I, en multipliant les points de contact avec l'enceinte, on rejoint IJ (ω'D) si le refroidissement est assez énergique; la véritable inflammation (ω'Z) n'apparaît que pour une température supérieure à l. C'est l'expérience de M. Hélier (retard à l'inflammation du mélange tonnant porté jusqu'à 800°). C'est au même phénomène qu'il faut attribuer les hautes températures d'inflammation observées en petit matras par MM. Taffanel et Le Floch (¹). Elles doivent, comme celles de M. Hélier, être systématiquement supérieures aux températures d'inflammation usuelles.

BOTANIQUE. — La constitution et l'évolution morphologique du corps chez les plantes vasculaires. Note de M. Gustave Chauveaud.

La constitution du végétal a été depuis longtemps fort discutée. Cent ans après la publication de La Hire, Gœthe proposa sa théorie de la métamorphose qui eut un grand succès dans l'interprétation des pièces florales, mais qu'on n'accepta pas pour expliquer la tige. Un peu plus tard, Gaudichaud fit connaître l'organisation de son élément fondamental ou Phyton, et sa théorie, dédaignée jusqu'à notre époque, fut reprise par plusieurs auteurs qui ont essayé de la rajeunir.

Pour expliquer une Phanérogame, les Phytonistes prennent la structure vasculaire de la Feuille comme point de départ et reconstituent ensuite la structure de la Tige. Il en est même qui prétendent reconstituer aussi la structure de la Racine, tandis que les autres cherchent au contraire à prouver son raccordement.

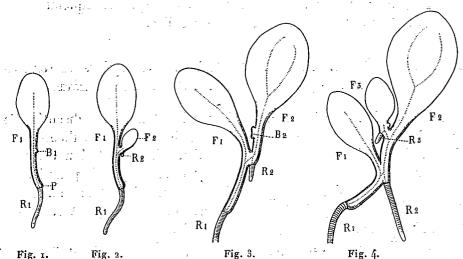
Nous avons montré (2) comment les hypothèses des uns et des autres sont contredites par les faits tirés de l'Ontogénie. Chez les Phanérogames, en effet, c'est dans la Racine et non pas dans la Feuille qu'il faut chercher le point de départ de l'évolution vasculaire. La Racine a conservé le caractère ancestral. Elle présente successivement différentes dispositions vasculaires dont la dernière seule est représentée actuellement dans la Feuille.

<sup>(1)</sup> Cf. Comptes rendus, t. 137, p. 469.

<sup>(2)</sup> L'appareil conducteur des plantes visculaires et les phases principales de son évolution (Ann. des Sc. nat., 9° série, t. XIII). Les faits ontogéniques contredisent les hypothèses des Phytonistes (Bull. Soc. bot. de France, 4° série, t. XI, p. 4). Le type cycadéen et la phylogénie des Phanérogames (Ibid., p. 694).

Cette évolution structurale interne concorde parfaitement d'ailleurs avec l'évolution de la Morphologie générale que nous allons maintenant esquisser.

Parmi les Cryptogames, prenons comme exemple Ceratopteris thalictroides. Au début, encore insérée en P (fig. 1) au prothalle qui lui a donné naissance, cette plante se compose d'une feuille (F<sub>1</sub>, fig. 1) et d'une racine (R<sub>1</sub>, fig. 1). Nous appellerons Phyllorhize (1) l'ensemble formé par cette feuille et cette racine. A la face interne de la feuille, un bourgeon (B<sub>1</sub>) en se développant



Ceratopteris thalictroides. — Phases successives du développement.

produit une autre feuille  $(F_2, fig. 2)$  et une autre racine  $(R_2)$  qui ensemble constituent une deuxième phyllorhize de taille ordinairement plus grande que la première (fig. 3 et 4). A la face interne de la seconde feuille, un bourgeon  $(B_2, fig. 3)$  en se développant produit une nouvelle feuille  $(F_3, fig. 4)$  et une nouvelle racine  $(R_3, fig. 4)$  qui ensemble constituent une troisième phyllorhize, et ainsi de suite.

C'est donc par production de phyllorhizes successives que se constitue le corps de cette plante. Toutefois, chez le *Ceratopteris* ainsi que chez les autres Cryptogames, ce mode de formation est souvent beaucoup moins évident.

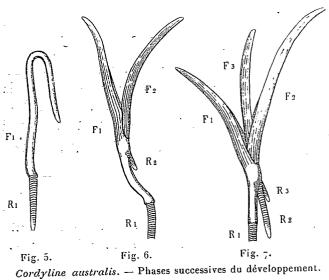
1º Une partie de la phyllorhize peut avorter plus ou moins complètement. Cela a lieu fréquemment pour la racine. Inversement, une phyllorhize peut présenter plusieurs racines.

<sup>(1)</sup> De φυλλον, feuille et 'ριζα, racine.

2º La deuxième phyllorhize se montre d'ordinaire quand la première a acquis sa taille presque complète; la troisième se montre relativement plus tôt, la quatrième plus tôt encore, etc.

D'autre part, le lieu d'insertion de la deuxième phyllorhize est à un niveau relativement très élevé au-dessus du lieu d'insertion (P, fig. 1) de la première; cette différence de niveau est relativement moindre entre la troisième et la deuxième, moindre encore entre la quatrième et la troisième, etc.

Durant le jeune âge, la distance qui sépare deux phyllorhizes successives décroît donc dans le temps et dans l'espace, la taille de chacune d'elles allant au contraire en croissant. Il en résulte que les phyllorhizes, au lieu de rester comme les deux premières complètement distinctes l'une de l'autre, se fusionnent pour ainsi dire de plus en plus, les parties ainsi fusionnées constituant ce qu'on appelle communément la Tige.



Parmi les Phanérogames, prenons comme exemple Cordyline australis. Au début, cette plante se compose d'une feuille  $(F_1, fig. 5)$  et d'une racine  $(R_1, fig. 5)$  qui, ensemble, constituent la première phyllorhize. A la face interne de la feuille, un bourgeon en se développant produit une autre feuille  $(F_2, fig. 6)$  et tardivement une autre racine  $(R_2, fig. 6)$  qui, ensemble, constituent une deuxième phyllorhize. A la face interne de la seconde feuille, un bourgeon en se développant produit une nouvelle feuille  $(F_3, fig. 7)$ , puis une autre racine  $(R_3, fig. 7)$  qui, ensemble, constituent une troisième phyllorhize, et ainsi de suite.

Une Phanérogame est donc pareillement constituée de phyllorizes successives.

Chez les Monocotylédones, ce mode de formation est d'autant moins évident que la distance séparant dans l'espace deux phyllorhizes successives est plus réduite et que la racine est soit plus tardive, soit plus fréquemment avortée que chez les Cryptogames.

Chez les Dicotylédones, les deux premières phyllorhizes (F, F, fig. 8)



Fig. 8.

ne sont séparées ni dans l'espace, ni dans le temps. Elles présentent donc, dès l'origine, une portion fusionnée (T) qui est le début de la tige, et possèdent en commun la première racine (R<sub>1</sub>). En outre, cette racine a acquis la propriété de s'accroître indéfiniment et persiste durant la vie entière, tenant ainsi lieu des autres racines qui, dans les phyllorhizes successives, apparaissent très rarement.

BIOLOGIE AGRICOLE. — Sur la production d'hybrides entre l'Engrain (Triticum monococcum L.) et différents Blés cultivés. Note de M. Blaringhem, présentée par M. Guignard.

H. de Vilmorin (¹) a signalé (1880) la réussite fréquente de croisements entre les Blés classés dans les espèces Triticum vulgare Villars, Tr. turgidum L., Tr. durum Desfontaines, Tr. polonicum L., Tr. Spelta L. et les échecs constants des croisements réalisés avec l'Engrain (Triticum monococcum L.) pris comme mère ou comme père. Adoptant la conception de Naudin sur les spéciéités de divers degrés (1858), il conclut que l'Engrain

<sup>(1)</sup> Bulletin Société bot. de France, 1880, p. 356; 1883, p. 62; 1888, p. 52.

appartient à une espèce botanique différente de celles qui ont donné naissance aux autres froments.

En 1884, puis en 1886, Beijerinck (¹) annonça le succès du croisement, direct et réciproque, entre *Tr. monococcum* L. et *Tr. dicoccum* Schrank, dont il n'obtint que des plantes stériles.

J'ai obtenu, en 1910, à Bellevue (Seine-et-Oise) et en 1913 à Locon (Pas-de-Calais), plusieurs hybrides entre l'Engrain ordinaire (Tr. monococcum L. vulgare Kcke) et des variétés de Blés des espèces Tr. durum Desf. et Tr. polonicum L., dont certains sont stériles; d'autres paraissent indéfiniment fertiles et stables. Les circonstances dans lesquelles se produisent les fécondations illégitimes de l'Engrain sont fort intéressantes:

Les épis castrés sont isolés dans des tubes de papier parcheminé hermétiquement fermés pendant 8 jours avant la fécondation, qui est faite, pour un même épi maternel, avec les étamines des épillets plus ou moins fleuris d'un seul épi paternel. Chaque épi maternel offre, au moment de la fécondation, de 16 à 22 ovaires à poirt dont les stigmates sont largement étalés. En combinant diverses variétés de Blés de la même espèce, j'obtiens une moyenne de 8 à 12 grains hybrides et, dans un cas, j'ai eu 17 grains sur 21 fleurs fécondées.

En 1910, 20 épis de la lignée pédigrée Tr. monococcum L. vulgare Kcke nº 32 furent castrés, isolés et fécondés par diverses variétés de froments. Parmi les 5 épis fécondés par Tr. durum var. Macaroni, un seul porta trois graines bien développées, qui ont germé et ont donné 3 plantes hybrides vigoureuses dont 1 stérile et 2 fertiles.

En 1912, la même série d'opérations a été faite à Villacoublay; 40 épis castrés de la même lignée Tr. monoccum n° 52 ont été fécondés, à raison de 2 épis chaque fois par 20 lignées différentes de Blés de printemps des espèces vulgare, compactum, Spelta et durum, sans donner même une apparence de gonflement d'ovaire.

En 1913, les opérations tentées à Bellevue sur 10 épis monococcum ont échoué; celles qui ont été réalisées 15 jours plus tard à Locon, dans un terrain plus frais et mieux abrité, ont donné 4 réassites sur 20 épis monococcum n° 52. dont 10 fécondés par Tr. durum et 10 par Tr. polonicum:

Opérations	. Trit. monococcum vulgare, lignée nº 52 ♀.	Grains.
ı.	× Tr. durum Desf. var. obscurum Kcke, lignée nº 47	1
п.	× Tr. durum Desf. var. provinciale Alef, lignée nº 48	2
III.	× Tr. polonicum L. var. compactum Link, lignée nº 58	7
IV.	× Tr. polonicum L. var. compactum Link, lignée nº 58	7
	. •	17

Tous les essais, s'élevant à 32 opérations portant sur 573 fleurs castrées, de fécon-

<sup>(1)</sup> Neederl. Kruikund. Archief, 2e série, t. IV, 1884, p. 189, et 1886, p. 455.

dation illégitime de divers Blés par le pollen de Tr. monococcum var. vulgare ont complètement échoué (1).

## Il en résulte:

- 1° Que les fécondations de Tr. monococcum n'ont donné de résultat qu'avec le pollen de lignées appartenant aux espèces Tr. durum et Tr. polonicum, qui forment à divers points de vue un groupe à part dans les froments;
- 2º Que les affinités sexuelles des représentants de ces diverses lignées sont individuelles. La fécondation réussit 7 fois entre les ovaires d'un même épi monococcum et les étamines d'un même épi polonicum, dans deux opérations, tandis que huit opérations analogues, portant sur 150 ovaires aux divers états de développement, pollinisés par des étamines inégalement à point, échouent complètement.

L'individu maternel, et sans doute aussi l'individu paternel, joue un rôle considérable sur l'avenir de la fécondation, sur la stérilité ou sur la fertilité des hybrides auxquels ils donnent naissance. L'opération III a donné 7 grains, plus ou moins développés, tous pourvus d'un albumen ayant gonflé l'ovaire. L'opération IV a donné aussi 7 grains, tous ridés, aplatis, comme si les embryons étaient morts pendant la croissance des ovaires (pollination), ou bien encore comme si les albumens, qui se développent indépendamment des embryons proprement dits, n'avaient pas eu assez de vitalité pour transformer leurs réserves liquides en dépôt amylacé; les différences de taille des grains ridés et vides sont plutôt en faveur de la seconde hypothèse. Mais ce qui est tout à fait remarquable, c'est que deux épis de même âge de deux plantes d'une même lignée du Tr. monococcum, croissant côte à côte, combinés de la même manière avec deux épis du même âge de deux plantes d'une même lignée de Tr. polonicum aient donné lieu à un nombre égal de pollinations suivies de gonflements du même nombre d'ovaires, c'est, dis-je, qu'ils aient produit, dans un même épi, 7 embryons viables, dans l'autre 7 embryons mort-nés. Les différences de fertilité tiennent donc aux individus des lignées; ainsi s'expliquent les succès très variables selon les années et les circonstances.

Les trois grains obtenus dans l'opération de 1910: Tr. monococcum vulgare n° 52 × Tr. durum var. Macaroni, ont donné trois plantes très vigoureuses, qui doivent être rapportées à l'espèce Tr. dicococcum Schrank; l'une d'elles, stérile, atteignit 2<sup>m</sup> de hauteur et l'anatomie des tissus mit en évidence des caractères juvéniles. Les deux autres, peu fertiles en 1911, ont donné une descendance plus fertile en 1912 et en 1913 sans aucune disjonc-

<sup>(1)</sup> D'après Früwirth et Tschermak (Zuchtung d. land: Kurturpfl., 2° édit., t. IV, 1910, p. 181), Körnicke aurait trouvé un hybride naturel : Triticum durum Schimperi × Tr. monococcum.

tion, qui est tout à fait homogène; les caractères paternels s'accentuent avec l'augmentation de la fertilité. Par analogie avec l'Aegilops Spæltæ formis de Jordan, je désigne cette double lignée par le nom d'espèce Triticum dicocco forme.

Tous les grains obtenus dans l'opération III de 1913, et surtout les deux

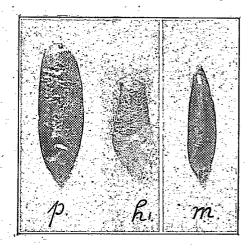


Fig. r. — Grains grossis; m, grain de l'espece maternelle; hybridée par le pollen de l'espece p elle a donné des grains de la forme h offrant un albumen à caractères paternels.

grains les mieux développés, présentent des caractères marqués de xénie (¹). L'albumen corné et triangulaire (fig. 1, m) du Tr. monococcum var. vulgare est dominé, dans les grains hybrides (fig. 1, h), par l'albumen amylacé, à contours arrondis et finement ridé, caractéristique (fig. 1, p) du Triticum polonicum L. var. compactum.

BACTÉRIOLOGIE. — Action de l'uranium colloïdal sur le bacille pyocyanique: Note de M. H. Agulhon et de M<sup>ile</sup> Th. Robert, présentée par M. E. Roux.

Dans un travail antérieur, l'un de nous, en collaboration avec R. Sazerac, a montré que les sels d'urane et l'uranium métallique activent de façon notable la culture du bacille pyocyanique et la formation de pyocyanine par ce microbe (2). L'influence de l'uranium métal, introduit en poudre

<sup>(1)</sup> L. Blaringhem, Phénomènes de xénie chez le Blé (Comptes rendus, t. 155, 10 mars 1913).

<sup>(2)</sup> H. AGULHON et R. SAZERAC, Comptes rendus, t. 156, 1913, p. 162.

grossière dans les milieux, nous a donné l'idée d'étudier l'action de cet élément à l'état d'extrême dispersion, sous la forme colloïdale.

Nous avons expérimenté avec de l'uranium colloïdal obtenu par la méthode électrique (¹). Le sol d'uranium employé dans nos essais renfermait oë, 3 de métal par litre. Les différentes races de B. pyocyanique étudiées provenaient des collections de l'Institut Pasteur: race P, ne produisant que de la pyocyanine; race F, donnant seulement le pigment fluorescent, et race I, ne présentant pas de fonctions chromogènes. Les cultures étaient faites à 28° sur le liquide de Gessard (succinate d'ammoniaque 10°, sulfate de magnésium 2°, 5, phosphate de potassium 5°, eau de source quantité suffisante pour 1000). Ce liquide était réparti dans des ballons à fond plat, en verre de Bohême, de 150°m², à raison de 25°m² de liquide dans chaque ballon. Le sol d'uranium était ajouté aussi aseptiquement que possible après la stérilisation des milieux, et l'on ensemençait (²). Nous n'avons jamais observé de contamination par d'autres bacilles dans ces conditions.

Avec des doses d'uranium colloïdal correspondant à 4,2 et 2,4 de métal, nous avons obtenu des résultats extrêmement nets d'activation sur la culture du microbe avec les trois races de B. pyocyanique étudiées. Au bout de 48 heures, les cultures témoins étaient recouvertes d'un voile mince alors que les cultures additionnées de colloïde étaient recouvertes, d'un voile beaucoup plus épais. Pour le bacille race P, les cultures avec uranium commençaient à bleuir 24 et même souvent 48 heures avant les cultures témoins, et la coloration bleue gardait durant toute la culture une intensité beaucoup plus considérable, ainsi d'ailleurs qu'en témoigneront les dosages de pyocyanine donnés dans le Tableau ci-joint. Ces dosages comparatifs ont été faits de la façon suivante : après un temps donné, les cultures sont agitées avec 10 cm³ de chloroforme, on décante, on filtre la solution chloroformique de pyocyanine et à l'aide d'un colorimètre de Duboscq on la compare sous l'épaisseur constante de 1cm à une solution bleue type (sulfate de cuivre à 4 pour 100) dont on fait varier l'épaisseur jusqu'à égalité de teinte des deux plages du colorimètre; les chiffres du

<sup>(1)</sup> Nous devons adresser ici tous nos remerciments à M. Rebierre qui à eu l'amabilité de préparer pour nous des sols d'uranium dans l'eau pure (eau de conductibilité).

<sup>(2)</sup> Nous ajoutions le colloïde aux milieux après la stériliration pour éviter sa floculation par le chauffage en présence de sels minéraux. Par la suite nous avons pu voir que ses propriétés subsistaient encore après le passage à l'autoclave tout au moins pour les doses de 10000 et au-dessus, ce qui nous a permis de contrôler nos essais en milieu parfaitement stérile. L'expérience sur bouillon a du reste été faite dans ces conditions.

Tableau donnent en millimètres les épaisseurs de la solution type correspondant à une épaisseur constante de l'extrait chloroformique des différents essais; ils sont ainsi directement proportionnels à la teneur relative des cultures en pyocyanine.

Nous avons joint, à titre de comparaison, les résultats d'un essai fait avec l'uranium métallique en poudre et une expérience sur bouillon où l'on constatera l'influence favorisante de l'uranium colloïdal qui augmente encore la proportion, très élevée déjà, de pyocyanine formée dans ce milieu.

	Expériences sur milieu Gessard.					
	Ι.	II.		IN.		Expérience sur bouillon.
Teneur en uranium.	3 jours.	3 jours.	9 jours.	8 jours.	12 jours.	6 jours.
Témoins o	3,2	mu I,O	6,5	$\overset{\text{mm}}{2,5}$	9,5	25 mm
1.2	»	»	<b>»</b>	5, o	'n	'n
2,4	n	o D	n	7,5	))	»
$\frac{4.2}{1000000} \dots$	n	ι5,ο ·	18,0	15,o	14,5	<b>28</b>
$\frac{6}{1000000}$	D	13,2	26,0	n	'n	n
$\frac{1,2}{100000}$	13,5	13,5	27,0	19,5	17,0	42
2.4	n	$_{16,5}$	34,o	<b>»</b>	D	»
6	16,2	22,0	29,0	n	n	n
ique en poudre.	6,o	n	n	»	»	n

L'examen des chiffres de ce Tableau montre que l'action activante de l'uranium colloïdal dépasse de très loin ce qui avait été obtenu avec l'uranium en poudre. Les augmentations atteignent 500 pour 100 dans la première expérience où l'ensemencement était fait avec une culture sur bouillon; elles dépassent de beaucoup ce chiffre lorsque, comme dans les expériences II et III, la semence est déjà un peu fatiguée par plusieurs passages successifs sur milieu synthétique. Si, au lieu d'ajouter le colloïde au début de la culture, on l'ajoute dans des cultures en pleine évolution, on observe encore très nettement son action favorisante; on voit un nouveau voile se former, puis rapidement la coloration bleue s'accentuer; le dosage de pyocyanine après quelques jours montre une différence très nette entre les témoins et les cultures ainsi additionnées de petites doses d'uranium.

Si l'uranium colloïdal est susceptible d'activer la formation de pyocyanine pour une race qui en produit normalement, il est incapable de faire apparaître la fonction chromogène dans les cultures de races qui sont dénuées de cette fonction (races F et I).

Il est impossible de donner maintenant une explication du mécanisme de

l'action activante de l'uranium colloidal sur le bacille pyocyanique. La grandeur des activations observées, en rapport à la petite quantité de métal en présence, semble rapprocher ces faits de certains phénomènes de catalyse biologique déjà bien connus. De nouvelles expériences nous permettront de discuter prochainement cette hypothèse, comparée à celle d'une influence de la radioactivité qui avait été antérieurement émise (').

ZOOLOGIE. — Sur les phases larvaires et la métamorphose des poissons apodes appartenant à la famille des Némichthydés. Note de M. Louis Roule, présentée par M. Edmond Perrier.

J'ai décrit en 1910 (Bulletin de l'Institut océanographique, nº 171), pour la première fois, une intéressante larve de poisson apode, que je rapportais alors, dans l'état des notions acquises, au type des Tilurus Köll (ou Oxystomrus Raf). Je faisais remarquer pourtant, que cette larve différait par plusieurs caractères, des Tilurus déjà connus. Je montrais, en outre, qu'elle paraissait offrir des affinités évidentes avec les espèces de la famille des Némichthydés; et j'étendais avec doute aux autres Tilurus, cet essai d'idenfication.

Cette larve avait été recueillie par S. A. S. le Prince de Monaco en ses croisières dans l'Atlantique, pendant l'année 1905 (st. 2113). Plus tard, en 1911, ayant eu l'occasion d'étudier une importante collection de Tilurus véritables, récoltés par M. J. Schmidt sur le Thor, j'ai pu préciser les différences de la larve de 1905 d'avec ces dernières, et j'ai créé pour elle le type larvaire Tilurella. J'ai décrit ensuite les Tilurus de M. J. Schmidt (Annales de l'Institut océanographique, 1913), et j'ai montré, contrairement à l'opinion par laquelle M. B. Grassi, dans son important et récent ouvrage Metamorfosi die Murenoidi, Iena, 1913, reprend de façon ferme mon avis dubitatif de 1910, que l'on ne doit point considérer les Tilurus proprement dits comme représentant les phases larvaires des Némichthydés. Ces phases, selon moi, sont réservées seulement à Tilurella, et Tilurus en est exclu.

Entre temps, les croisières de S. A. S. le Prince de Monaco ont rapporté, en 1911 et 1912, de nouveaux exemplaires du type *Tilurella*. L'étude de ceux-ci me permet de préciser les points principaux de ma documentation,

<sup>(1)</sup> H. AGULHON et R. SAZERAC, loc. cit.

et de les compléter par la découverte de l'une des phases de la métamorphose, sur une hémi-larve faisant le passage de la phase larvaire *Tilurella* à la forme adulte *Némichthys*.

Larve Tilurella. — Les croisières ont recueilli trois exemplaires de cette larve. Le premier, celui de 1905 (St. 2113), mesure 248<sup>mm</sup> de longueur. Les deux autres datent de 1912 (3205); l'une mesure 224<sup>mm</sup>, et l'autre 250<sup>mm</sup> de longueur.

Leurs caractères principaux sont les suivants: corps long, plat, effilé en arrière; distance préanale (restro-anale Grassi) faisant environ les  $\frac{7}{10}$  de la longueur totale du corps, dans l'exemplaire de la St. 2113, et les  $\frac{5}{10}$  dans ceux de la St. 3205; distance prédorsale (rostro-dorsale Grassi) presque égale à la préanale, car le début de la dorsale se place non loin du plan vertical passant par l'anus; nageoire caudale présente, petite; tête petite, à mâchoires longues, grêles, et privées de dents, ou ne portant que de très minimes papilles; narines petites, placées en avant des yeux; nombre total des myomères peu différent de 300, car les postérieurs sont indiscernables sur une certaine longueur, et ceux que l'on peut compter atteignent les chiffres de 254 sur l'exemplaire de la St. 2113, de 224 et 260 sur ceux de la St. 3205; nombre des myomères préanaux égal à 185 sur le premier exemplaire, à 126 et 152 sur les deux autres.

Ce type larvaire diffère de celui des véritables *Tilurus* par d'importants caractères: *Tilurella* possède une nageoire caudale, et non un filament caudal terminal; sa dorsale est courte et non pas étendue sur le tronc entier; son anus est moins reculé en arrière; ses mâchoires sont longues et inermes, non pas courtes et armées de fortes dents. Les dissemblances sont telles qu'il paraît impossible que ces deux types larvaires puissent appartenir à une même famille.

Hémi-larve. — Les croisières ont ramené, en 1911 (St. 3128), deux exemplaires de l'hémi-larve : l'un à peu près entier et mesurant o<sup>m</sup>, 230 de longueur, l'autre borné à sa moitié antérieure et comptant o<sup>m</sup>, 125.

Leurs caractères sont ceux des larves, sauf que, le déplacement antérieur de l'anus s'étant accentué, les distances pré-anale et pré-dorsale ne font plus que les  $\frac{2}{10}$  de la longueur totale; les deux mâchoires, devenues fort longues et grêles, se sont munies de petites dents très fines et nombreuses. Le chisfre des myomères pré-anaux est de 58.

Cette hémi-larve, en voie de métamorphose, présente une telle ressemblance avec Némichthys, le principal genre de la famille des Némichthydés, que l'identification peut se considérer comme certaine, malgré l'absence des phases dernières de la transformation. D'autre part, la région de l'Atlantique où les Tilurella larvaires et hémi-larvaires ont été trouvées est précisément celle où l'espèce fondamentale du genre Némichthys, N. scolopacens Rich., est le plus fréquemment rencontrée. On aboutit donc à cette conclusion que Tilurella est la larve de Némichthys, et qu'il convient de la désigner désormais par le nom de Tilurella Nemichthydis.

L'une des plus curieuses familles de l'ordre des Apodes, celle des Né-

michthydés, rentre par là dans la règle générale, et contribue à démontrer, pour sa part, que la présence, dans le développement embryonnaire, des phases larvaires appartenant au cycle leptocéphalien ou se rattachant à lui, est caractéristique de l'ordre.

ZOOLOGIE. — Sur un type nouveau de Crustacé parasite d'Alcyonaires de l'Antarctique sud-américaine. Note de M. Ch. Gravier, présentée par M. Bouvier.

Sur les branches des colonies arborescentes formées par deux espècès d'Alcyonaires provenant de la seconde expédition antarctique française et recueillies par M. le Dr J. Liouville (*Primnoisis formosa* Gravier, *Mopsea gracilis* Gravier), on observe des sortes de galles qui contiennent des Crustacés parasites en nombre variable. Les grands individus sont des femelles; ceux de plus petite taille sont des mâles, et parfois, des jeunes dont le sexe n'est pas encore apparent. Dans quelques-unes de ces excroissances, j'ai recueilli des œufs à divers états de développement; un grand nombre d'entre eux n'étaient pas segmentés; d'autres renfermaient des nauplius à l'intérieur de leur membrane d'enveloppe. Le parasite ne paraît pas entraver le développement de l'Alcyonaire, puisque, dans certaines galles, coexistent les œufs des polypes et ceux, de dimensions moindres, du Crustacé.

Chez la *Primnoisis formosa*, la femelle, surtout quand elle est bourrée d'œufs, a une forme trapue. La segmentation est assez nette dans la région thoracique; la séparation entre le thorax et l'abdomen est généralement peu marquée. Les dimensions du parasite sont variables, car elles sont en rapport avec l'état de contraction de ce dernier qui peut modifier considérablement sa forme, à cause de la minceur de la couche superficielle de chitine qui le recouvre. Les femelles, à l'état de maturité, ont de 1 mm, 30 à 1 mm, 60 de longueur; le maximum de largeur qui correspond au segment porteur de la seconde paire d'appendices thoraciques, toujours limité par des sillons profonds, est de 0 mm, 50 à 0 mm, 85.

A la partie antérieure du corps, sur la face ventrale, s'insèrent, tout près de la ligne médiane, les deux antennules, de longueur médiocre, non divisées en articles, terminées en pointe mousse et ne présentant à leur surface que quatre petites papilles cornées, pleines, au voisinage de leur extrémité libre. Un peu en arrière des précédentes, s'attachent les antennes, non segmentées, pourvues chacune d'un crochet terminal. L'armature buccale

est extrêmement réduite. La bouche a la forme d'une fente en accent circonflexe ouvert en avant. Elle est bordée en arrière par un bourrelet dont la partie postérieure s'étend jusqu'à la première paire d'appendices ambulatoires; en avant, elle est limitée par une grosse languette médiane, entourée elle-même d'un cadre chitineux dont le bord antérieur est situé entre les bases des antennes. Au sommet des branches de l'accent circonflexe dessiné par la bouche, on voit un appendice en forme de crochet légèrement recourbé et qui est difficilement visible chez certains exemplaires. Il n'y a que deux paires d'appendices thoraciques peu développés, semblables entre eux, non articulés et insérés tout près l'un de l'autre, au milieu de la face ventrale. Leur base, qui correspondrait au protopodite, est relativement large; leur partie libre est armée de deux crochets disposés à côté l'un de l'autre et dont l'interne est un peu plus petit que l'externe; en dedans des crochets, de chaque côté, il existe une saillie qui est peut-être l'endopodite, la partie munie de crochets étant l'exopodite. Les deux appendices d'une même paire sont réunis par une pièce médiane, d'où résulte la solidarité de leurs mouvements. La seconde paire d'appendices est construite sur le même type que la première, mais elle est un peu plus grande que la précédente. De tels appendices ne peuvent servir qu'à ramper sur la paroi de la galle, grâce à leurs crochets terminaux. Les orifices femelles sont entourés d'un cadre chitineux assez épais. On voit, par transparence, que les ovaires s'étendent jusqu'au niveau de la seconde paire d'appendices thoraciques. Il n'y a pas de sacs ovigères. La furca est constituée par deux moignons dont la surface est ornée de trois papilles terminales, deux dorsales et une ventrale, simples épaississements cuticulaires analogues à ceux des antennules. Certaines femelles portent à l'un des orifices vulvaires un spermatophore en forme de cylindre allongé, continué par un canal très fin; chacun de ces orifices, chez l'une des femelles que j'ai examinées, était pourvu d'un spermatophore; l'un d'eux était rempli de sperme; l'autre s'était détaché du conduit qui était seul resté en place.

Il n'y a point de dimorphisme sexuel. Le mâle est tout semblable extérieurement à la femelle, mais il est de taille plus réduite. Les deux testicules viennent s'ouvrir à la surface, tout près l'un de l'autre, au voisinage de la ligne médiane ventrale.

Chez la Mopsea gracilis, j'ai trouvé des parasites identiques aux précédents. Chez la Primnoisis ramosa Thoms. et Ritch. (de la première expédition antarctique française), on voit des galles de même apparence que chez la Primnoisis formosa et renfermant des Crustacés très semblables, sinon identiques à ceux qui sont décrits ci-dessus; malheureusement, leur état de

conservation était trop mauvais, de même que celui de l'hôte, pour se prêter à une étude approfondie.

Le Crustacé parasite en question se range incontestablement dans la famille des Lamippidæ. Il se distingue très nettement des espèces des deux genres Lamippe Bruzelius et Linaresia Zulueta, dont elle est constituée par la segmentation du corps qui ne laisse aucune trace chez aucun de ces deux genres et par le faible développement et l'ornementation très réduite de la furca. Il s'en écarte également par l'habitat; tandis que tous les Lamippidæ actuellement connus vivent exclusivement dans les canaux du cœnosarque des Alcyonaires, celui de l'Antarctique passe une partie de son existence dans des galles dont il provoque la formation. Je propose de donner le nom d'Isidicola à ce nouveau genre de Crustacé qui semble jusqu'ici localisé dans les représentants de la famille des Isidæ Gray. L'espèce décrite ici sera l'Isidicola antarctica.

Dans l'une des galles, j'ai trouvé de nombreux nauplius encore enveloppes dans la membrane des œufs. Jolyet, en étudiant le Lamippe Duthiersi, a recueilli des nauplius de cette espèce dans les canaux du cœnosarque du Paralcyonium elegans M.-Edw. Le développement se poursuit donc, jusqu'à la formation du nauplius, à l'intérieur de l'Alcyonaire. C'est alors vraisemblablement que s'introduit une phase de vie libre : le nauplius (ou le métanauplius observé chez certaines espèces par Zulueta) sort par l'orifice d'un polype épanoui; c'est par la même voie, la seule qui lui soit accessible, à cause de l'épaisse cuirasse de spicules calcaires des Isidæ, qu'après avoir évolué librement, il pénètre dans son hôte définitif. Lorsque l'état de maturité va se réaliser, il est probable que les individus des deux sexes se rapprochent et déterminent la formation de galles. La fécondation se fait par l'intermédiaire des spermatophores qu'on trouve attachés aux orifices génitaux de la femelle. Les œufs fécondés se développent sur place, dans la galle habitée par les progéniteurs, jusqu'au stade nauplius qui est atteint à l'intérieur de l'œuf. Puis, vient la phase de liberté et le cycle recommence.

Quant aux affinités des Lamippidæ, il est impossible de les préciser actuellement, dans l'ignorance où nous sommes d'une grande partie de leur développement. Si l'on peut songer à les rapprocher de certains Crustacés ascidicoles, il faut remarquer, comme le fait avec raison A. de Zulueta, qu'il n'y a très vraisemblablement, entre ces parasites qui vivent à l'intérieur de cavités naturelles de leurs hôtes, que des rapports de convergence (\*).

<sup>(1)</sup> Une étude plus complète du parasite mentionné dans cette Note sera publiée à la suite du Mémoire relatif aux Alcyonaires de la seconde expédition antarctique française, actuellement à l'impression.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — A propos du dosage de l'acide borique dans les substances alimentaires ou autres. Note de M. JAY.

A propos des publications récentes de MM. G. Bertrand et Agulhon sur le dosage de l'acide borique dans les substances alimentaires, je crois devoir rappeler: que, le premier, j'ai, à l'aide d'une méthode qui a été publiée aux Comptes rendus, t. 121, p. 260, sous mon nom et celui de M. Dupasquier, précise au \(\frac{1}{10}\) de milligramme, dosé l'acide borique dans un très grand nombre de végétaux ('), alimentaires ou non, tels que raisins divers, leurs vins et leurs marcs, pêches, prunes, abricots, oranges et citrons, dattes et figues, carottes, oignons, tomates, aubergines, betteraves, champignons de couche, cresson, café, tabac, organes divers de chrysanthème, absinthe, cratégus, Glaucium flavum, criste-marine, Fucus serratus et Laminaria saccharina; eaux, urines, lait, sang, muscles et os;

Que les résultats trouvés par moi ne diffèrent pas sensiblement de ceux obtenus par MM. G. Bertrand et Agulhon (bien que la nature du sol, l'influence des pluies et de la quantité de chaleur solaire reçues puissent les faire varier dans d'assez larges limites), comme le montre le Tableau restreint suivant:

	Acide borique par kilog, de matière.			
	Jay.	Bertrand et Agulhon.		
Fucus vesiculosus (cendres)	»	6,14		
Fucus serratus (cendres)	25,60	n		
Laminaria saccharina (cendres)	4,60	6,82		
Marron comestible, feuilles (cendres).	»	2,41		
Marron comest., péricarpe (cendres).	6,00	))		
Figues de Smyrne, sèches	0,0415	n		
Figues de Majorque, sèches	0,0456	n		
Abricots secs	» )	0,112		
Cerises sèches	»			
Garottes séchées	0,0517	0,056 à 0,112		
Oignons frais	. 0,1288			
Raisins	0,080 à 0,220	0,228		
Tabac (12fr, 50)	0,1236	n		
labac (Maryland) Le tabac est très riche en acide bo				

<sup>(1)</sup> Bull. Soc. chim., 3e série, t. XV, p. 33.

Que mes conclusions ont été:

- 1º L'acide borique est répandu sur la plus grande partie, sinon sur la totalité de la surface du globe;
- 2° Les végétaux absorbent, en quelque lieu qu'ils croissent, cultivés ou non, sur le sol ou dans les eaux, l'acide borique qu'ils rencontrent;
- 3º L'acide borique introduit à petite dose dans l'estomac des animaux n'est, en aucune façon, assimilé et est rejeté dans les déjections.

Seule, cette troisième partie de mes conclusions peut être contredite, jusqu'à preuve du contraire.

PHYSIOLOGIE. — Observations sur l'action physiologique du climat de grande altitude. Note de M. H. Guillemard, présentée par M. Armand Gautier.

J'ai pu effectuer, au cours des mois de juillet et août derniers, deux expéditions, l'une au mont Blanc, l'autre au mont Rose. En 1912 l'été très pluvieux avait rendu impossible toute expédition scientifique au mont Blanc; mes efforts pour atteindre l'Observatoire Vallot n'avaient abouti qu'à l'abandon dans la neige du Grand Plateau de tout le matériel de l'expédition; à l'arrière-saison, les charges des porteurs purent être retrouvées et furent portées aux Bosses par les soins de M. Vallot. J'ai tenu à utiliser cette année le matériel qui se trouvait ainsi tout transporté et à réaliser les expériences projetées. De plus, M. le Ministre de l'Instruction publique a bien voulu, conformément à la présentation de l'Académie des Sciences, me désigner pour occuper en 1913 l'un des postes d'étude réservés à la France à l'Observatoire du mont Rose; aussi ai-je pu, après un court séjour en plaine, aller faire, au sommet du mont Rose, à la Cabane Marguerite (4560<sup>m</sup>), de nouvelles observations. Ces deux expéditions m'ont mis en possession d'un grand nombre de matériaux d'étude dont je poursuis la mise au point.

Je ferai connaître dans cette Note les résultats que j'ai obtenus concernant les variations des principes azotés du sérum sanguin aux grandes altitudes.

Nous avons vu, R. Moog et moi (¹), en étudiant l'urine émise au cours du mal de montagne, qu'il y a rétention, puis débâcle azotée avec augmentation notable de l'azote non uréique. Récemment R. Moog (²) a montré que

<sup>(1)</sup> Journal de Physiol. et Pathol. gén., juillet 1906.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus de la Société de Biologie, t. LXXIII, p. 131.

la vie dans une atmosphère raréfiée détermine chez les cobayes une rapide azotémie; je me suis demandé si le même phénomène pourrait être observé en haute montagne. J'ai transporté à l'Observatoire Vallot six lapins dans le sérum desquels j'ai fait, après précipitation des albumines par l'acide trichloracétique, un dosage d'azote total (Kjeldahl) et un dosage d'urée (hypobromite). Les mêmes dosages ont été effectués à Lyon sur des lapins normaux; ces derniers dosages, pratiqués d'abord sur les lapins tels qu'ils m'étaient fournis, m'ont donné des résultats très variables. J'ai pensé que ces variations pouvaient être attribuées au régime alimentaire indéterminé auquel ces animaux avaient été soumis avant l'expérience. Pour m'en rendre compte, j'ai fait les dosages sur deux lots de lapins, les uns ayant abondamment mangé (carottes et avoine), les autres à jeun depuis 48 heures. J'ai obtenu les chiffres suivants:

			Azote	
. •	Urée		non uréique	Rapport
	pour 1000	pour 1000	•	azoturique
	de sérum.	de sérum.	de sérum.	du sérum.
	o,439	0,368	o <sup>g</sup> , i 63	o, 64
	0,321	0,274	0,109	o,54
·	0,386	0,258	0,078	0,69
I. Lapins à régime alimentaire indéterminé.	0,429	0,345	0,145	0,58
	0,558	0,392	0,132	0,66
	0,141	0,204	0,139	0,32
	0,332	0,311	0,156	0,49
(	0,184	0,197	0,111	0,43
H. Lapins ayant abondamment mangé	0,114	0,199	0,146	0,26
	0,143	0,202	о, 135	0,33
	0,572	0,427	0,160	0,62
III. Lapins à jeun depuis 48 heures	0,684	ο,483	0,164	0,68
	0,580	0,381	0,111	0,71
IV. Lapins transportés au mont Blanc :				
1. Sacrifié le deuxième jour	0,281	0,448	0,317	0,29
2. » le troisième jour	0,571	0,450	0,184	0,59
3. » le quatrième jour	0,718	0,567	0,232	0,59
4. » »	0,680	0,546	0,229	0,58
5. » le cinquième jour	0,521	0,465	0,222	0,52
6. »	0,403	0,408	0,220	0,46

Conclusions. — 1. Le régime alimentaire influe considérablement sur la teneur du sérum de lapin en principes azotés non protéiques. Les lapins ayant abondamment mangé ont un sérum pauvre en urée et le rapport

azoturique du sérum est peu élevé, tandis que les animaux à jeun ont beaucoup d'urée et un rapport élevé. Mais la teneur du sérum en azote non uréique ne subit pas de variations bien notables.

2. Les lapins transportés au mont Blanc, bien qu'ils se soient alimentés, présentent un taux d'urée très élevé à partir du troisième jour. L'azote total suit une marche sensiblement parallèle. Les rapports azoturiques sont moins élevés que ne permettent de le prévoir les chiffres d'urée. Mais, ce qui paraît caractériser l'état de ces animaux, c'est la teneur très élevée du sérum en azote non uréique.

Ces conclusions s'accordent avec celles que nous a fournies, en 1906, l'examen de l'urine et qui nous ont conduits, M. R. Moog et moi, à voir dans le mal d'altitude le résultat d'une auto-intoxication azotée.

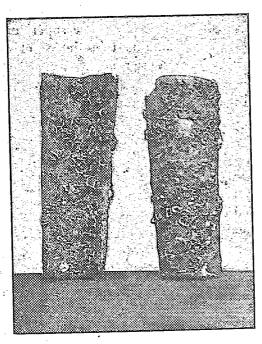
BIOLOGIE. — L'huître portugaise (Gryphea angulata Lam.) tend-elle à se substituer à l'huître indigène (Ostrea edulis L.)? Note de M. J.-L. DANTAN, présentée par M. Edmond Perrier.

La substitution de l'huître portugaise à l'huître indigène s'observe très nettement dans le bassin d'Arcachon, qui était autrefois le principal centre de production de l'Ostrea edulis. Pendant longtemps, celle-ci n'à pas semblé menacée. Mais, soit parce que les conditions lui sont devenues plus favorables, soit, plus probablement, parce qu'elle s'est acclimatée, l'huître portugaise tend, depuis quelques années, à prédominer complètement.

Depuis assez longtemps, les ostréiculteurs récoltaient, sur leurs tuiles, quelques naissains de gryphées; mais ce n'est que pendant l'été de 1911 que ces larves se sont fixées en grande quantité. Cette abondance des portugaises avait été attribuée à la grande chaleur de cette année-là, car la récolte de 1912 (en gryphées) fut beaucoup moins importante et redevint, à peu près, ce qu'elle avait été depuis assez longtemps, soit une douzaine par tuile. En 1913, les collecteurs ont été, de nouveau, envahis par les portugaises, et cela avec encore plus d'intensité qu'en 1911. Contrairement à ce qui a lieu habituellement, ce sont les tuiles posées le plus tôt, à la première marée de juin (entre le 7 et le 11 de ce mois) qui ont recueilli le plus de portugaises. La figure ci-après est la reproduction d'une photographie de deux tuiles, de la partie supérieure d'une cage, presque uniquement recouvertes de gryphées, sur leurs deux côtés.

Comme j'ai, d'autre part, observé des individus mûrs dès la fin d'avril, je puis conclure que la reproduction du *Gryphea angulata* commence plus tôt qu'on ne l'admet généralement, et qu'elle s'étend sur une période de l'année au moins aussi longue que celle de l'Ostrea edulis.

Les ostréiculteurs bretons ont, depuis deux ans, exprimé la crainte de voir l'envahissement de l'huître portugaise s'étendre jusqu'à leurs eaux. Cette opinion ne semblait pas justifiée aux naturalistes qui se sont occupés de cette question : ils ne croyaient pas la reproduction du Gryphea angulata



possible dans une région si éloignée et si différente de son habitat primitif.

Au cours d'une visite des bancs de la rivière d'Auray, M. Martin, ostréiculteur à Saint-Philibert, m'a remis une huître portugaise, fixée sur un morceau de granite qui formait le mur de son parc, et qui, incontestablement, s'était développée là. Cette gryphée qui mesure 6<sup>cm</sup>,7 provient sans doute d'un œuf pondu par des portugaises que l'on trouve, en rivière d'Auray, sous la cale de carénage de Saint-Goustan et qui y ont été apportées par des bateaux venant du Sud. Il semble donc bien que le Gryphea angulata puisse s'acclimater et acquérir en même temps la faculté de se reproduire, jusque dans les eaux bretonnes.

Le danger n'est pas encore, en Bretagne, bien grand; mais, dans la région

arcachonnaise, beaucoup d'ostréiculteurs sont à juste titre inquiets et redoutent la perte de leur bassin en tant que centre d'élevage de notre huître indigène.

La destruction des portugaises et l'interdiction de leur culture sont des mesures qui viennent d'être prises et qui seront très efficaces, mais elles devraient être complétées par une troisième, destinée à empêcher que les larves, que donneront toutes celles qui se trouvent encore dans le bassin ne puissent continuer à envahir les collecteurs. Beaucoup d'ostréiculteurs ont remarqué, depuis longtemps, que les gryphées se fixent en beaucoup plus grand nombre sur les tuiles de la partie supérieure des cages. L'on peut en outre constater, en examinant les jetées et débarcadères, aux grandes marées, que ces huîtres ne se rencontrent pas à un niveau très bas. Quelque peu variable suivant les différentes régions du bassin, la zone où elles commencent à se montrer en quantité notable est à om,75 environ au-dessus des plus basses mers. Il suffirait donc de placer les collecteurs, sinon au niveau le plus bas, ce qui serait peu pratique, du moins à une hauteur moindre que celle où ils se trouvent habituellement pour voir diminuer considérablement la récolte en gryphées et par suite remédier à une situation qui est devenue désastreuse.

Dans une précédente Note (Comptes rendus, 10 novembre 1913), j'ai fait connaître quel était le nombre de larves que pouvait produire l'Ostrea edulis dans les trois premières années de sa vie; mais ceci ne nous renseigne que sur ce que Möbius a appelé la fécondité germinative. Je me proposerai prochainement de la comparer à la fécondité maturative: autrement dit, de chercher le rapport qui existe entre la quantité d'ovules produits par la femelle et le nombre des larves qui arrivent à l'état adulte.

La fécondité maturative de l'Ostrea edulis est considérablement accrue par ce fait que cette espèce est vivipare, et il semblerait que cette condition suffit à lui permettre de lutter contre le Gryphea angulata. Chez l'huître portugaise, en effet, les œufs se développent en dehors de la mère, sans aucune protection, par conséquent; les larves sont, à leur origine, très petites et elles mènent, très probablement, une vie pélagique beaucoup plus longue, toutes conditions qui semblent les mettre dans un état d'infériorité. Mais une fois la fixation opérée, les jeunes gryphées croissent si rapidement, sans doute à cause de leur plus grand pouvoir filtrant, qu'elles arrivent à étouffer les Ostrea edulis qui les avoisinent. Il en résulte que, sur les points du littoral où les deux espèces sont en concurrence, il y a substitution progressive de l'huître portugaise à l'huître indigène.

PHYSIOLOGIE. — Les lois d'absorption de l'oxyde de carbone par le sang in vivo. Note de M. Maurice Nicloux, présentée par M. Dastre.

J'ai démontré, dans une précédente Note (1), que l'hémoglobine des globules sanguins mise au contact de mélanges d'oxyde de carbone et d'oxygène, se combine aux deux gaz, dans des proportions définies par leur tension respective dans le mélange et régies par la loi d'action de masses; qu'il en est de même pour des mélanges d'oxyde de carbone et d'air à la condition de ne considérer dans l'air que son seul composant : l'oxygène.

Les résultats, établis pour le sang in vitro, peuvent-ils être transportés tels quels chez l'être vivant? C'est la question dont j'apporte aujourd'hui la solution.

Mes expériences ont été faites sur le chien; comme les données expérimentales qui figurent dans mon précédent travail (loc. cit.) ont été toutes établies avec le sang de porc, il a fallu tout d'abord fixer le pouvoir d'absorption de l'oxyde de carbone par le sang du chien in vitro; cette détermination était nécessaire, car Krogh (2) a démontré que « l'hémoglobine des différents animaux ne possède nécessairement pas la même affinité relative pour l'oxygène et l'oxyde de carbone » et ce fait a été confirmé par C.-G. Douglas, J.-S. Haldane et J.-B.-S. Haldane (3).

Mes expériences préliminaires ont donc consiste à répéter sur le sang de chien les

expériences que j'avais faites sur le sang de porc.

Voici les résultats de quatre expériences dans lesquelles on a soumis à l'action des mélanges, à 1 pour 100 et 0,5 pour 100 de CO dans l'oxygène, du sang oxygéné (Exp. I et III) et du sang oxycarboné (Exp. II et IV):

	· ·	Hemoglobine	
		oxycarbonée pour 10	0. <b>K</b> .
Exp. I	. Mélange à 1 pour 100	76	0,00319
	. Mélange à 1 pour 100		0,00305
» III	. Mélange à 0,5 pour 100	60,5	0,00328
» IV	. Mélange à 0,5 pour 100	61,5	0,00315

Le calcul montre que les proportions d'oxyde de carbone et d'oxygène - par différence - sont en parfait accord avec la loi d'action de masses

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 157, 1913, p. 1425.

<sup>(2)</sup> Skandinaviches Archiv für Physiologie, t. XXIII, 1910, p. 217.

<sup>(3)</sup> Journal of Physiology, t. XLIV, 1912, p. 275-304.

comme cela résulte du simple examen de la valeur de la constante K définie comme je l'ai indiqué dans ma précédente Note; on remarquera en outre que cette valeur est différente de celle obtenue pour le sang de porc : 0,00316 (valeur moyenne) au lieu de 0,0045, ce qui confirme le travail de Krogh.

Ces premières données acquises, les expériences ont été faites sur l'animal comme suit :

Le chien, muni d'une muselière en caoutchouc, est astreint à respirer, à travers une soupape à eau de Müller, le mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène ou d'oxyde de carbone et d'air, contenu dans un grand sac de caoutchouc de 3001; ce sac est en communication avec un gazomètre de L.-G. de Saint-Martin où est préparé le mélange.

• On fait des prises régulières de sang dans les temps qui suivent et l'on y dose l'oxyde de carbone au moyen de mon appareil; on constate que la proportion d'oxyde de carbone croît d'abord rapidement, puis plus lentement et finalement atteint un équilibre, comme avec le sang *in vitro*, mais beaucoup plus rapidement, ce qui est tout à fait rationnel, étant donnée l'énorme surface offerte par le sang dans le poumon aux gaz inspirés.

Le Tableau suivant résume mes expériences; j'y ai fait figurer, à titre comparatif, les quantités d'oxyde de carbone fixées par le sang in vitro.

Pourcentage d'hémoglobine oxycarbonée. Pourcentage Temps (a) expéri-Pourcentage de CO nécessaire pour mental. vis-à-vis de O. l'équilibre. 3o 71,5 76,4 (a) Dans Ih 30min. 58 61 (a) l'oxygène. 0,25 1.45 38 44,2 (b). 24,05(b)Dans l'air. (0,105 0,0525 0,021 2 30 59,561 (a) 0,25 4. 42 44,2 (b)5 30 0,1 22 24,05(b)

Il résulte de l'examen de ce Tableau que les quantités d'oxyde de carbone fixées in vitro sont plus considérables que celles fixées in vivo, surtout dans les cas de mélange de CO avec l'oxygène. Toutefois les différences sont plus apparentes que réelles, simplement parce que les expériences in vitro ont été faites à 15°, alors que le sang de l'animal est à une température voisine de 37°. Or, dans deux expériences in vitro, et avec le mélange à 1 pour 100 de CO dans l'oxygène, faites, l'une à 25°, l'autre à 35° sur le sang de porc, le pourcentage d'hémoglobine oxycarbonée a été respectivement de 67,3 et de 65,7 au lieu de 69,8 à la température de 15° (¹). Il y aurait donc lieu de diminuer les nombres de la dernière colonne de quatre unités environ, ce qui rétablirait une concordance tout à fait satisfaisante.

En résumé, la loi d'action de masses est applicable au sang in vivo; l'hyperbole équilatère qui la traduit (voir Note précédente), construite en attribuant à K la valeur 0.00316, permettrait, pour le chien, de déterminer, avec une approximation suffisante, la proportion d'hémoglobine oxycarbonée dans le sang pour un pourcentage donné de l'oxyde de carbone dans l'air respiré.

Enfin, il y a lieu d'affirmer à nouveau les deux faits suivants, trop méconnus, qui trouvent dans ces recherches une nouvelle consécration expérimentale et présentent, au double point de vue de l'hygiène et de la thérapeutique, un intérêt capital :

- 1º Pour un mélange donné et non mortel d'oxyde de carbone et d'air, respiré par un animal (et ceci serait vrai pour l'homme), l'oxyde de carbone est fixé par le sang jusqu'à une certaine limite qui ne peut être dépassée.
- 2º L'oxygène déplace l'oxyde de carbone du sang et ce gaz pur constitue ainsi le traitement de choix de l'intoxication oxycarbonique (2).

PHYSIOLOGIE. — Teneur des tissus en lipoïdes et activité physiologique dei cellules. Cas de la régulation thermique. Note de MM. André MAYER et Georges Schaeffer, présentée par M. Dastre.

Dans une série de travaux antérieurs, nous avons montré que la teneur des tissus en composés d'acides gras fixes, en cholestérine et en phosphore lié aux lipoïdes, oscille peu, à l'état normal, autour d'une valeur constante (3). En particulier, en ce qui concerne le phosphore lipoïdique, sa

<sup>(1)</sup> Je n'ai pas multiplié ces expériences dont les résultats sont conformes à la loi du déplacement de l'équilibre (Le Chatelier) et confirment ceux de Hartridge, Journal of Physiology, t. XLIV, 1912, p. 22, et de C.-G. Douglas, J.-S. Haldane et J.-B.-S. Haldane, loc. cit.

<sup>(2)</sup> J'ajoute que, seuls, les appareils permettant l'introduction de l'oxygène jusqu'à l'alvéole pulmonaire, se montreront efficaces.

<sup>(3)</sup> Voir notamment Journal de Physiologie et de Pathologie générale, t. XV, p. 510-525, 534-549, 773-789, 984-999.

concentration dans les cellules est, en régime normal, caractéristique du tissu considéré. Elle est environ de 0<sup>5</sup>,1<sup>4</sup> pour le foie, 0<sup>5</sup>,1<sup>2</sup> pour le rein, 0<sup>5</sup>,1<sup>o</sup> pour le poumon chez les Mammifères et Oiseaux que nous avons étudiés. D'autre part, au cours de nos recherches sur les Mitochondries (dont nous avons montré qu'elles sont constituées, au moins pour une partie, par des lipoïdes phosphorés intraprotoplasmiques), nous avons émis l'hypothèse qu'elles jouent un rôle important dans les oxydations cellulaires (¹). Poursuivant notre travail, nous avons entrepris une série d'investigations pour déterminer les variations quantitatives, et, si possible, le rôle du Phosphore lipoïdique et des lipoïdes auxquels il est lié dans les circonstances où nous savons que l'activité des tissus varie. Nos premières études ont porté sur les phénomènes d'activité cellulaire que met en jeu la régulation thermique.

REGULATION CHEZ LES HOMEOTHERMES. — a. Lutte contre le refroidissement. — Lefèvre a montré que si l'on refroidit brusquement un homéotherme au-dessous de 28°, par une immersion dans un bain d'eau froide (à 10° environ), il ne rétablit pas, en général, sa température et qu'il meurt plus ou moins vite. Si l'on abaisse seulement sa température vers 30°, il remonte peu à peu à la normale. Les Mammifères se réchauffent suivant deux types principaux. Les uns, comme Richet l'a montré, présentent le phénomène du frisson (chiens), les autres (lapins) ne le manifestent pas. Par des explorations thermométriques, Lefèvre a fait voir que, chez ces derniers, c'est dans le foie que la température remonte d'abord; chez les premiers, dans les cinq minutes qui suivent l'immersion, la température remonte plus vite dans les muscles que dans le foie; mais ensuite, c'est encore le foie qui présente l'ascension la plus marquée. La lutte contre le refroidissement est donc un cas où l'activité des tissus augmente à coup sûr.

Nous avons étudié systématiquement la teneur des divers tissus et du sang en lipoïdes après le refroidissement et au cours du réchauffement chez les lapins et les chiens.

A. Animaux ne réagissant pas. — Lorsqu'un homéotherme dont la température a été abaissée au-dessous de 30° et qui ne se réchauffe pas, est tué un certain temps après l'immersion, la teneur des tissus en lipoïdes est demeurée ce qu'elle était ou a diminué. Par exemple, on trouve, dans le foie des lapins sacrifiés dans ces conditions, les teneurs suivantes:

<sup>(1)</sup> Comptes rendus de la Société de Biologie, t. 74, p. 1384.

		Pour 100g s	sec.	
				Pour 100s frais.
- A	cide gras.	Cholestérine.	Phosphore lipoïdique en P.	Phosphore lipoïdique en P.
I	9,29	0,82	0,56	0,142
II	8,71	0,71	0,50.	0.147

B. Animaux réagissant. — Par contre, si un homéotherme refroidi vers 31° se réchauffe et qu'on le sacrifie au moment où il est presque de retour à la normale, on trouve toujours une variation de la composition du foie. On constate, en particulier à ce moment, une augmentation notable de la concentration du phosphore lié aux lipoïdes. Voici quelques exemples des teneurs observées dans le foie.

Pour	100g	sec.

1.5					
		Acide gras.	Cholestérinc.	Phosphore lipoïdique en P.	Pour 100s frais. Phosphore lipoïdique en P.
Lapins normau	x	. 10,61	0,88	o,54	0,142
en voie de réchauffement	I	14,35	0,89	0,74	0,205
	II	11,51	0,83	0,76	0,190
	/ III	10,87	0,62	0,69	0,180
	IV	9,86	$_{0,62}$	0,46	0,180
	V	10,91		0,69	0,177
Chiens normau			0,70	0,49	0,145
en voie de réchauffement	' I	12,94	0,70	0,55	0,161
	II	11,54	0,79	0,54	0,162
	III	11,93	0,71	0,99	0.194
	IV	14,44	0,77	0,59	0,181
	V	13,36	0,90	0,64	ο, 183

A ce moment, on ne constate, dans les muscles, aucune variation. Par contre, le poumon présente des modifications sur lesquelles nous aurons à revenir.

Lutte contre l'échauffement. — On sait que quand on plonge un homéotherme dans un bain chaud, si l'on ne dépasse pas une certaine température. l'animal ne meurt pas du coup de chaleur mais lutte contre l'hyperthermie; il présente, en particulier, de la polypnée thermique (Richet).

Nous avons examiné les animaux placés dans ces conditions. On constate chez eux d'importantes modifications de la teneur des tissus en lipoïdes. En particulier, le phosphore, lié aux lipoïdes, augmente très notablement dans le poumon. En même temps, sa teneur diminue dans le foie, phénomène inverse de celui que nous avons montré plus haut.

Les phénomènes que nous venons de décrire nous paraissent pouvoir servir de point de départ à une nouvelle étude de certains états pathologiques (fièvre), et des moyens employés pour les combattre. Étant données leur constance et la rapidité avec laquelle les variations observées peuvent être réalisées, il y a lieu d'examiner avec soin les problèmes qu'ils soulèvent : problème chimique d'une part, et qui a trait au rapport du phosphore aux lipoïdes dans les cellules; problème physiologique d'autre part, et qui touche au mécanisme par lequel le phosphore lipoïdique augmente ou diminue dans les tissus. A ce point de vue, nous pouvons dire que les variations, dont nous venons de parler, s'accompagnent de modifications importantes du sang. Voici, par exemple, celles du phosphore lipoïdique chez le chien :

•	Température rectale.	Phosphore lipoïdiqu du sérum e en grammes de P par litre.
: Chien	I.	
Avant l'expérience  Pendant le rechauffement	39 <sup>°</sup> { 36 { 38	0,123 0,079 0,085
Chien	II.	
Avant l'expérience  Pendant le rechauffement	39° ( 34 ( 37,5	0,151 0,121 0,151

D'un autre côté, on peut se demander si les faits que nous venons de relater, ne sont pas susceptibles de généralisation. En ce qui concerne la régulation thermique, nos premières recherches nous permettent d'espérer qu'on pourra trouver, dans la considération du phosphore lipoïdique des tissus, une base chimique de la distinction entre animaux à sang chaud et animaux à sang froid.

D'une façon plus générale, les expériences que nous avons instituées permettront sans doute de répondre à la question : de savoir s'il y a un rapport entre les modifications quantitatives des lipoïdes phosphorés des tissus et les variations de l'activité cellulaire.

PHYSIOLOGIE. — Sur le pouvoir de pénétration des rayons violets et ultraviolets au travers des feuilles. Note de M. P.-A DANGEARD, présentée par M. Mangin.

Les feuilles des plantes, dont la structure comprend un nombre variable d'assises de cellules, constituent un milieu très hétérogène; en effet, les membranes des cellules sont formées de cellulose; les vaisseaux des nervures sont lignifiés, s'il s'agit du bois; les vaisseaux du liber contiennent de la sève élaborée, c'est-à-dire un liquide de composition complexe: l'intérieur des cellules renferme du protoplasma, des leucites, des chloroleucites, de l'amidon, etc.

Déjà, en 1885, MM. Bonnier et Mangin avaient étudié l'action chlorophyllienne dans la radiation ultraviolette de la lumière solaire, mais ils ne se sont pas proposé d'étudier le passage des radiations actives à travers les tissus.

Il nous a paru intéressant de rechercher, dans ces conditions, comment se comportaient dans des feuilles d'épaisseur variable, les rayons violets et ultraviolets.

Le mode opératoire est simple : il suffit de placer la feuille qu'on veut étudier devant la fente d'un spectrographe à prisme de quartz, en évitant toute radiation parasite; la radiation est fournie par une lampe en quartz à vapeur de mercure; une photographie prise immédiatement, donne, selon les cas, un nombre plus ou moins grand des bandes caractéristiques de cette radiation; la durée de pose était, en général, dans nos observations de 2 ou 3 minutes.

Nous avons tout d'abord constaté, non sans une certaine surprise, que les feuilles, appartenant aux espèces suivantes, laissent passer le violet et l'ultraviolet jusqu'à  $\lambda 253$  ce sont : Tradescantia aurea, Pteris serrulata, Selaginella Kraussiana, Panicum variegatum, etc.

Nous nous trouvons donc tout de suite en présence d'un résultat inattendu et intéressant : les feuilles des plantes que nous venons de citer sont plus transparentes que le verre aux rayons ultraviolets; en effet, une lamc de verre mise à la place de la feuille arrête tous les rayons de longueur d'onde inférieure à  $\lambda$  500, alors que celle-ci, dans les espèces considérées, laisse passer les rayons jusqu'à  $\lambda$  250.

L'Adiantum cuneatum établit le passage à des feuilles qui ont sensiblement la même limite de transparence que le verre ordinaire pour les rayons ultraviolets, c'est-à-dire une limite qui varie entre  $\lambda$  296 et  $\lambda$  313 : ce sont Phalangium elatum var. variegatum, Primula chinensis, Begonia Rex, Begonia crassicaulis, Tradescantia zebrina, etc.

Nous arrivons maintenant à des espèces dont les feuilles ne laissent passer, dans la radiation, que les bandes de longueur d'onde  $\lambda 435$ ,  $\lambda 404$ , avec, comme limite,  $\lambda 366$ : ce sont *Echeveria eminens*, *Vriesea carinata*, etc.

Enfin certaines espèces, comme Streptocarpus Kewensis, ne laissent traverser que les bandes  $\lambda 435$  et  $\lambda 404$ , et même très faiblement.

Notons que les deux bandes, orangé et verte, de la radiation fournie par la lampe à mercure, traversent toutes ces feuilles: l'œil les perçoit encore, alors que les plaques photographiques les plus sensibles n'en indiquent pas toujours l'existence; nous remarquerons également que les radiations du spectre visible traversent en général facilement les fines nervures, alors que les radiations ultraviolettes sont arrêtées par ces mêmes nervures.

Cette étude est un point de départ pour des observations plus complètes, il sera facile d'établir les différences qui existent vis-à-vis de la radiation entre les feuilles prises, les unes avant les phénomènes de synthèse chlorophyllienne et les autres immédiatement après, entre des feuilles jeunes et des feuilles âgées, entre des feuilles vertes et des feuilles possédant de l'anthocyane; on pourra étendre ces observations au thalle des Algues, aux pièces colorées de la fleur, aux différents tissus de la plante, etc. : des problèmes d'ordre physiologique se poseront alors tout naturellement, étant données, d'une part, les actions nocives bien connues des rayons ultraviolets et, d'autre part, les propriétés si remarquables de synthèse et d'analyse de ces mêmes rayons.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — I. Équilibres fermentaires. — II. Partages et déplacements dans un milieu alcoolique renfermant du glucose et deux ferments glucosidifiants. Note de MM. Ém. Bourquelot et M. Bridel, présentée par M. Jungfleisch.

En étudiant séparément, dans un même alcool convenablement dilué, l'action synthétisante de la glucosidase  $\alpha$  (ferment de la levure basse desséchée) et celle de la glucosidase  $\beta$  (émulsine) sur le glucose, les propor-

tions de ce sucre en dissolution étant égales ('), on a constaté que l'état d'équilibre auquel on parvient dans chacun des cas est différent.

Si, par exemple, on opère dans une solution ainsi composée: glucose, 1<sup>g</sup>; alcool éthylique, 20<sup>g</sup>; eau q. s. p. 100<sup>cm³</sup>; l'équilibre sera atteint avec la glucosidase α lorsque la quantité de glucose combinée à l'alcool s'élèvera à 0<sup>g</sup>, 326, la quantité de glucose restée libre étant de 0<sup>g</sup>, 674 (²).

Avec la glucosidase β, l'équilibre correspondra à la combinaison de 0<sup>g</sup>,2339 de glucose pour 0<sup>g</sup>,7661 de ce sucre resté libre (expérience inédite).

Le rapport entre le glucose combiné et le glucose resté libre est donc, pour 100,  $\frac{32,6}{67,4}$  dans le premier cas et  $\frac{23,39}{76,61}$  dans le second. Il résulte des recherches antérieurement publiées que, dans un même alcool, ces rapports ne changent pas sensiblement pour des proportions de glucose comprises entre 15 et 165 pour 100 cm³. Ils vont nous permettre de résoudre, par le calcul, une nouvelle question qui est celle de savoir comment le glucose se partagera si l'on fait agir les deux ferments, non plus séparément dans deux solutions identiques, mais simultanément dans la même solution.

La glucosidase  $\alpha$  étant sans action sur le glucoside  $\beta$ , formé par la glucosidase  $\beta$ , et réciproquement, ce dernier ferment ne pouvant agir sur le glucoside  $\alpha$ , il est évident que les deux réactions se poursuivront pour s'arrêter seulement au moment où la proportion de glucose restant fera équilibre à la fois aux deux actions synthétisantes. Appelons donc q la quantité de glucose primitivement en solution dans 100cm,  $\alpha$  la quantité de glucose combiné à l'état d'éthylglucoside  $\alpha$  au moment de l'arrêt,  $\alpha$ 0 celle de glucose combiné à l'état d'éthylglucoside  $\alpha$ 0 au même moment et  $\alpha$ 2 la quantité de glucose restée libre. On a

$$(t) x+y+z=q.$$

<sup>(</sup>¹) Ces études comparatives ne pouvaient s'effectuer qu'en employant des alcools relativement assez fortement dilués, car, si l'émulsine peut agir dans des alcools concentrés, la glucosidase α, nous le répétons, est détruite par ces mêmes alcools [Ém. Bourquetor, H. Herissey et M. Bridel, Sur la destruction de la glucosidase α en milieu alcoolique (Journ. de Pharm. et de Chim., 7° série, t. VI, p. 233)]. Il fallait, d'autre parl, cependant, que ces alcools ne fussent pas trop étendus, afin de n'avoir à envisager que les variations déterminées dans les proportions de glucose combiné et de glucosides formés, celles portant sur la teneur en alcool restant négligeables. Le problème se trouvait ainsi ramené à sa plus grande simplicité. C'est pour cela que, expérimentant avec les alcools méthylique et éthylique, nous avons employé le premier au titre de 10° pour 100° em² et le second au titre de 20° pour 100° em². Ces titres répondent aux deux conditions ci-dessus énoncées.

<sup>(2)</sup> Ém. Bourquelor et A. Aubry, Comptes rendus, t. 158, 1914, p. 70.

D'autre part, les rapports d'équilibre pour chacun des deux ferments étant établis en faisant agir ceux-ci séparément, appelons le premier a et le second b; nous aurons, d'après ce qui a été dit plus haut,

(2) 
$$\frac{x}{z} = a \quad \text{ou} \quad x = az,$$
(3) 
$$\frac{y}{z} = b \quad \text{ou} \quad y = bz,$$
d'où
$$az + bz + z = q;$$

$$z = \frac{q}{a+b+1}.$$

Par conséquent, la quantité de glucose restée libre, au moment où l'équilibre est atteint pour les deux ferments dans un alcool donné, est égale à la quantité de glucose mise en œuvre, divisée par la somme des deux rapports + 1.

Expérimentalement, et pour vérifier cette formule, on a préparé le mélange suivant, qu'on a abandonné à la température du laboratoire (15° à 19°): glucose, 1°, 9935; alcool éthylique, 20°; eau, 50°; macéré de levure séchée, à 1 pour 10, 20°m³; eau, q. s. p. 100°m³; émulsine, 0°, 30.

Avec un tel mélange, le calcul donne pour la valeur de z: 15,1143. Voici les résultats relevés successivement. Rotation initiale: +2°6′.

Durée de l'expérience.	Rotation.	Glucose libre.
8 jours	$+2^{\circ}56^{'}$	1,2400
16 »	+246	1,1340
28 »	+2 44	1,1164
36 »	+ 2 44	1,1164

Comme on le voit, il y a entre la valeur calculée et la valeur trouvée une concordance aussi parfaite que possible (').

Il était donc ainsi démontré que, lorsque deux ferments existent simultanément dans un milieu où ils peuvent exercer leur action glucosidifiante, ils se partagent le glucose selon les lois de la Chimie.

Et l'on conçoit que le résultat final ne soit pas modifié, même si l'on ajoute le second ferment, alors que l'équilibre qui correspond au premier est atteint. Dans ce cas, l'action du second ferment porte d'abord sur le glucose

<sup>(1)</sup> Nous avons répété, avec les mêmes résultats, cette expérience de vérification en employant, comme alcool, l'alcool méthylique. On la trouvera dans un autre Recueil, ainsi que divers essais relatifs aux valeurs de x et de y.

resté libre, ce qui rompt l'équilibre et amène l'hydrolyse, par le premier, d'une certaine quantité du glucoside primitivement formé, et ainsi de suite jusqu'au moment où le glucose restant correspond à l'équilibre relatif aux deux réactions. Le phénomène apparaît ainsi comme un déplacement, à l'usage du second ferment, d'une certaine portion du glucose du glucoside antérieurement formé.

Des essais particuliers, qui seront exposés ailleurs, ont montré que les choses se passent ainsi, en effet, et que si, dans le mélange précédent par exemple, on ajoute l'émulsine après l'action de la glucosidase α, le déplacement du glucose se produit et que, quand toute réaction a cessé, la quantité de ce sucre qui reste libre est égale à 18,1164.

Dans les expériences qui précèdent, imaginées aussi simples que possible, nous n'avons envisagé que l'entrée en action de deux ferments sur le glucose; mais on peut supposer des conditions plus complexes: un plus grand nombre de ferments et plusieurs principes combinables au glucose. Ce sont là précisément les conditions qu'on doit rencontrer chez les êtres vivants. Et cela nous montre combien est important le rôle insoupçonné jusqu'ici que doivent jouer, dans les liquides de l'organisme, les équilibres fermentaires.

GÉOLOGIE. — La zone triasique de l'Huveaune. Note de M. ÉMILE HAUG, présentée par M. Pierre Termier.

Sur le bord méridional de la feuille d'Aix de la Carte géologique au  $\frac{1}{80\,000}$  figure, sous une teinte unique, une bande de Trias moyen et supérieur en forme de croissant, qui correspond à une région déprimée, traversée dans toute sa longueur par le cours de l'Huveaune. Les localités de Pont-de-l'Étoile et de Saint-Zacharie occupent les deux cornes du croissant, celles de Roquevaire et d'Auriol sont situées sur son bord convexe. Cette zone triasique est limitée à l'Ouest et au Nord par les massifs autochtones d'Allauch, de Regaignas et de l'Olympe. A l'Est et au Sud, les massifs charriés de Bassan, des Lagets et de la Gastaude la séparent du grand dôme autochtone de la Lare. Marcel Bertrand, en se basant sur l'étude du massif triasique de Saint-Julien (feuille de Marseille), qui en est le prolongement, concluait à son absence de racines. Pour M. Repelin, par contre, son enracinement ne fait pas de doute, car « elle supporte, en concordance de stratification, une série jurassique incontestablement en place, puisque

l'Éocène supérieur présente des phénomènes de rivage très nets au contact des dolomies qui la couronnent et qui sont le prolongement de celles de la Lare ». Telle était également la conclusion qui m'avait semblé s'imposer à l'examen de la feuille géologique d'Aix.

En présence de ces interprétations contradictoires, l'étude détaillée de la bande de l'Huveaune offrait un intérêt tout particulier. Je me suis donc attaché à tracer, sur un agrandissement photographique au \(\frac{1}{25000}\) de la nouvelle Carte au \(\frac{1}{50000}\) (feuille d'Aubagne), les contours du Trias moyen et du Trias supérieur. La tâche était relativement aisée, puisque les surfaces occupées respectivement par ces deux termes présentent des caractères physiographiques bien tranchés.

Les calcaires du Trias moyen, qui affectent l'aspect lithologique habituel du Muschelkalk de Provence, forment des buttes isolées, le plus souvent boisées. Les marnes et les cargneules du Trias supérieur remplissent les espaces intermédiaires et sont presque toujours couvertes de cultures. Au lieu de dessiner de longues bandes parallèles, comme on aurait pu s'y attendre, en raison de la forme en croissant qu'affecte la zone triasique de l'Huveaune, les affleurements de Muschelkalk sont toujours limités par des contours fermés, circulaires ou elliptiques. Ils correspondent à autant de dômes parfaitement réguliers et symétriques, sur la périphérie desquels les couches sont souvent redressées presque jusqu'à la verticale, avec terminaisons périclinales très nettes dans le cas des dômes elliptiques. Dans l'espace compris entre le Pont-de-l'Étoile et Saint-Zacharie, je n'ai pas compté moins d'une quarantaine de ces dômes. Leurs dimensions varient de 100<sup>m</sup> à 2<sup>km</sup>,5 de grand axe. Ils sont parfois très rapprochés et groupés ou même soudés par deux ou par trois; d'autres fois, ils sont séparés par des intervalles bien supérieurs à leur largeur. Leur allongement a lieu suivant des lignes parallèles, orientées W-E vers les deux cornes du croissant, SW-NE ou N-S au droit de Roquevaire et d'Auriol. Ils atteignent leur maximum de fréquence suivant des lignes transversales, dont les principales sont situées le long de la route de Roquevaire à Saint-Jean-de-Garguier, à l'Est de Roquevaire et au Sud-Est d'Auriol. Il est manifeste, d'après ces données, que la zone triasique de l'Huveaune a subi une compression transversale intense suivant une direction perpendiculaire à son allongement et, en outre, une striction suivant une direction orthogonale, par rapport à la précédente. La combinaison de ces deux mouvements a donné naissance au double alignement des dômes. La compression perpendiculaire à l'allongement doit être attribuée à un écrasement de la bande

triasique entre la zone autochtone de Regaignas-Olympe et le dôme de la Lare, également autochtone. Elle semble avoir été bilatérale, car les dômes de Muschelkalk n'accusent aucune dissymétrie, aucune tendance au déversement dans un sens ou dans l'autre.

L'existence de lambeaux jurassiques et crétacés superposés au Trias de l'Huveaune montre que la zone qui nous occupe était recouverte primitivement par une couverture jurassique et crétacée, qui a été évidemment soumise à la même compression bilatérale; mais, comme de part et d'autre de la zone triasique le Jurassique repose directement sur le Crétacé supérieur autochtone, on peut en conclure que cette couverture, décollée de son substratum, a été plissée indépendamment de celui-ci et qu'elle a débordé bien au-delà des limites de l'extension actuelle du Trias.

En effet, dans les lambeaux de la converture conservés autour de Roquevaire et d'Auriol, on voit les dolomies kimeridgiennes, les calcaires blancs tithoniques ou même l'Urgonien s'appuyer directement sur le Trias, quelquefois avec intercalation d'une brèche de friction. Au Nord-Ouest, dans le petit massif de la Bourine, ces mêmes terrains sont refoulés sur le Crétacé supérieur; au Sud-Est, ils forment les masses en recouvrement de Bassan, des Lagets et de la Gastaude, décrits par Marcel Bertrand. Mais ici la série se complète à la base par l'apparition du Bathonien, du Bajocien, du Lias supérieur et moyen et des dolomies hettangiennes. Quelquefois même, comme sur les bords de la dépression des Fauges, on rencontre des lames appartenant au flanc inverse étiré. J'ai montré, dans une Note antérieure, que la poussée vers le Sud-Est s'est fait sentir jusque dans la zone de Roqueforcade et de Nans, où sont conservées des charnières à concavité tournées vers le Nord-Ouest. La largeur actuelle de la couverture atteint donc, entre la Bourine et le Plan-d'Aups, au moins 10km, tandis que le substratum triasique n'occupe plus, entre Roquevaire et Auriol, qu'une largeur de 2km, 5.

Au Pont-de-l'Étoile, la zone triasique de l'Huveaune disparaît momentanément sous les formations continentales néonummulitiques. A l'autre extrémité, à Saint-Zacharie, le Trias s'enfonce sous une grande dalle de calcaires bathoniens et séquaniens, qui repose elle-même en discordance mécanique sur l'Hettangien, le Lias moyen et supérieur, le Bathonien marneux, ainsi que sur les dolomies (J<sup>5</sup>), les calcaires à Hippurites et les calcaires lacustres néocrétacés du flanc nord du dôme de la Lare. Cette lame, évidemment charriée, s'avance au Sud jusqu'à la chapelle de Notre-Dame-d'Orgnon, où l'on peut s'assurer qu'elle n'est pas en continuité avec

le Jurassique autochtone. Ainsi disparaît l'argument principal qu'on pouvait invoquer en faveur de l'enracinement de la zone triasique de l'Huveaune.

GÉOLOGIE. — Sur la prolongation de la nappe des Bessillons dans le sud-ouest des Alpes-Maritimes, jusqu'à la vallée du Var. Note de MM. Léon Bertrand et Antonin Lanquine, présentée par M. Pierre Termier.

Dans une précédente Note (¹), nous avons déjà rendu compte de quelques observations tectoniques aux environs de Grasse. Actuellement, nos recherches, poursuivies vers l'Est jusqu'au cours du Var et vers l'Ouest jusqu'aux confins de la feuille de Castellane, nous conduisent à admettre l'existence d'une nappe de terrains secondaires charriés, que nous rapportons au système pyrénéo-provençal. Cette nappe se montre en continuité avec celle qui a été désignée sur la feuille de Draguignan sous le nom de nappe des Bessillons (²). Sa région frontale présente des replis superposés, et certaines de ses parties sont plus ou moins reprises par des mouvements alpins qui, vers le Sud, n'ont plus que le caractère de simples répercussions (³).

Sur les deux rives de l'Estéron, au voisinage de son confluent avec le Var, nous avons pu observer des anticlinaux de Jurassique, à faciès provençal, avec noyaux de Trias gypseux, qui sont fortement déversés vers le Nord-Est et même, sous Gilette, nettement plongeants au Nord. Ce sont des digitations frontales de la nappe, dans lesquelles nous avons relevé deux séries semblables qui se succèdent. A la base, le Trias qui forme l'axe de la digitation inférieure est superposé au Nummulitique du Broc et du confluent de

<sup>(1)</sup> Observations tectoniques aux environs de Grasse (Comptes rendus, t. 156, p. 1867).

<sup>(2)</sup> L'existence de cette nappe vient d'être contestée par M. Repelin (séance du 26 janvier dernier). Les arguments qu'il a développés ne nous semblent pas suffisants pour nous faire modifier l'hypothèse exposée par M. Haug et l'un de nous. En certains points, nous connaissons des faits non conformes à la description de M. Repelin.

<sup>(3)</sup> Dans une précédente Note (séance du 19 janvier dernier), M. Repelin a récemment signalé l'existence de modifications apportées aux nappes provençales par les mouvements alpins. Dans une Note publiée ici même (séance du 19 février 1912), l'un de nous avait déjà indiqué et figuré, sur une carte schématique, la répercussion des plissements alpins sur la nappe provençale des Bessillons et sur son substratum, en particulier aux environs de Barjols, Varagés et la Ve rdière.

l'Estéron; sur la route de Carros à l'Estéron, un Jurassique renversé et broyé s'interpose entre ce Nummulitique et le Trias qui le surmonte.

En partant du promontoire entre l'Estéron et le Var et se dirigeant vers Gilette, on coupe d'abord ce Trias, puis des couches rhétiennes et hettangiennes, auxquelles succède un ensemble jurassique, dont certains termes sont très laminés (calcaires du groupe oolithique inférieur extrêmement réduits, faible épaisseur des calcaires de l'Oolithique moyen, Jurassique supérieur très dolomitisé). Ensuite, viennent, sur un Crétacé inférieur réduit, le Cénomanien marneux et les calcaires du Crétacé supérieur. Une discordance mécanique sépare cette série, au nord de l'Estéron, d'une deuxième série secondaire, qui recouvre la précédente et présente une succession analogue, accompagnée cette fois de Nummulitique inférieur. Une nouvelle lame de Jurassique supérieur, extrêmement dolomitique, sépare localement les couches de cette deuxième série du Jurassique de Bonson, à faciès alpin.

Nous avons noté, de part et d'autre de l'Estéron, la continuité du Trias axial des deux séries; elle se poursuit d'ailleurs sur la rive gauche du Var, dans la colline qui porte le village de la Roquette, où les deux noyaux triasiques se montrent enveloppés de charnières jurassiques semblables et superposées l'une à l'autre. Vers l'Ouest, la digitation inférieure s'enfouit sous la seconde, dont la charnière anticlinale se montre à Végay, au-delà

des Bois du Cheiron, nettement couchée au Nord.

Dans la région entre Bouyon et Bezaudun, il existe dans le Jurassique d'autres anticlinaux couchés au Nord, dont les noyaux de Rhétien ou de Trias ne sont toujours que des replis de la bande des terrains de même âge superposés au Nummulitique de l'Estéron et de Carros. Il est probable que l'un d'eux doit être l'origine d'une troisième digitation frontale, superposée aux deux précédentes et à laquelle se rattacheraient la troisième lame de Jurassique supérieur indiquée ci-dessus et le témoin des Concias, déjà signalé par l'un de nous au-delà de Gilette.

La disposition plongeante des deux digitations inférieures est liée à la répercussion directe du chevauchement alpin de Bonson et, d'autre part, tous ces replis frontaux s'infléchissent nettement, au voisinage de cet acci-

dent, de l'E.N.E. vers l'Est et même vers l'E.S.E.

Indépendamment de ces complications frontales qui, vers l'Ouest, se dirigent sur la feuille de Castellane, il existe, plus au Sud, une remarquable continuité de replis, marqués par des synclinaux crétacés et des anticlinaux, souvent rompus, faisant apparaître les termes inférieurs, parfois jusqu'au Trias. La direction de ces plis est bien provençale, mais le léger chevauchement qu'ils montrent fréquemment vers le Sud semble bien indiquer

aussi des répercussions alpines.

Sur la rive droite du Var, la délimitation de la nappe et de son substratum disparaît, au moins jusqu'à Gattières, sous une formation pliocène. Depuis ce village jusqu'aux environs de Saint-Jeannet, cette limite nous semble de nouveau déterminée par le charriage provençal; ensuite, au lieu de contact anormal, on n'observe plus qu'un reploiement du Miocène plaqué contre les terrains secondaires de la nappe. Somme toute, le grand chevauchement alpin figure sur la feuille de Nice au 1 depuis le confluent de l'Estéron jusqu'au Loup ne pourra subsister sur une nouvelle carte.

A partir des gorges du Loup, la limite méridionale de la portion conservée de la nappe se suit nettement jusqu'à Mons, déterminée par les reprises alpines les plus externes et les érosions consécutives. A l'ouest d'Escragnolles, un petit accident, simple affaissement local, masque, au premier

abord, cette continuité aux yeux de l'observateur non prévenu.

Immédiatement au Sud et au-dessous de cette grande masse charriée, se montrent les duplicatures de la série jurassique que nous avons déjà signalées au nord de Grasse. Nous avons reconnu qu'elles s'étendent, au moins, depuis la région entre Fayence et Mons jusqu'au-delà de la vallée du Loup, où elles disparaissent sous le Miocène. Celui-ci, depuis Courmes jusqu'à Tourrette, se montre transgressif aussi bien sur les terrains de la nappe que sur ceux du substratum, probablement autochtone, qui vient au Sud de la région des duplicatures.

Tandis que les accidents pyrénéo-provençaux conservent une direction constante W.S.W.-E.N.E., les répercussions alpines qui affectent la nappe ont souvent une direction approximativement N.W-.S.E.; mais elles peuvent aussi s'être localement modelées sur les lignes tectoniques provençales antérieures.

La séance est levée à 4 heures et demie.

Ph. v. T.

#### BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

## Ouvrages reçus dans la séance du 2 février 1914.

Institut de France. Observatoire d'Abbadia. Observations; Tome XII: Observations faites au cercle méridien en 1912, publiées par M. l'abbé Verschaffel, Directeur de l'Observatoire. Hendaye (B.-P.), imprimerie de l'Observatoire d'Abbadia, 1913; 1 vol. in-4°.

Notice sur Auguste Michel-Lévy, par L. De Launay. Paris, Gauthier-Villars, 1913; 1 fasc. in-8°.

Flore complète, illustrée en couleurs, de France, Suisse et Belgique (comprenant la plupart des plantes d'Europe), par Gaston Bonnier, Membre de l'Institut; Tome II, fasc. 11-20. Paris, E. Orlhac, s. d.; 10 fasc. in-4°. (Hommage de l'auteur.)

Inventaire sommaire de la correspondance de G.-A. Daubrée, conservée à la bibliothèque de l'Institut, par Adolphe Regnier. (Extr. de la Revue des Bibliothèques, nºº 7-9, juillet-septembre 1913.) Paris, Honoré Champion, 1913; 1 fasc. in-8°. (Présenté par M. Bigourdan.)

Rubi Europæ, vel monographia iconibus illustrata Ruborum Europæ, par M. H. Sudre; texte et planches. Paris, Léon Lhomme, 1908-1913; grand in-8° jésus, avec 215 planches hors texte. (Hommage de l'auteur.)

Bulletin de la Société d'Histoire naturelle de Colmar; nouvelle série, t. XII, 1913. Colmar, imp. Decker; 1 vol. in-8°.

Catalogue des Écrits académiques suisses, 1912-1913. Bâle, 1913; 1 vol. in-8°.

A descriptive account of the building recently erected for the departments of Natural history of the United States national Museum, by RICHARD RATHBUN. Washington, 1913; 1 vol. in-8°.

Records of the Survey of India; t. III, 1911-1912, prepared under the direction of Colonel S.-G. Burrard. Calcutta, 1913; 1 vol. in-4°.

Institut météorologique royal des Indes néerlandaises. N° 104. Observations océanographiques et météorologiques dans l'océan Indien, décembre-février 1856-1910; tableaux et planches. Utrecht, Kemink et fils, 1913; 1 vol. in-4° et 1 fasc. in-4° oblong.

Annuaire géologique et minéralogique de la Russie, rédigé par N. Krischtafowitsch; t. XV, livr. 1. Nuovo-Alexandria, 1913; 1 fasc. in-4°.

## ERRATA.

# (Séance du 19 janvier 1914.)

Note de M. Armand Gautier, Sur le rôle et l'état du fluor dans l'économie animale:

Page 165, ligne 8 (Tableau: colonne du phosphore), au lieu de 1382, lire 13820.

# (Séance du 26 janvier 1914.)

Note de M. G. Humbert, Sur quelques fonctions numériques remarquables:

Page 223, équation (12):

Au lieu de 
$$\Sigma f(2h+1)$$
, lire  $\Sigma f(2k+1)$ .

Page 224, equation (13):

Au lieu de 
$$(-1)^{N} \sum f(\alpha)$$
, lire  $(-1)^{N} \sum f(x)$ 

Même page, équation (15):

Au lieu de 
$$\Sigma(-1)^{\beta}f(\alpha)$$
, lire  $\Sigma(-1)^{\beta}f(x)$ .

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 9 FÉVRIER 1914.

PRÉSIDENCE DE M. P. APPELL.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le Secrétaire perpétuel informe l'Académie que la Notice sur Auguste Michel-Lévy, dont M. De Launay a donné lecture dans la séance du 8 décembre 1913, est en distribution.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur la convergence des séries procédant suivant les polynomes d'Hermite ou les polynomes analogues plus généraux. Note de MM. P. Appell et J. Kampé de Fériet.

Le problème est de reconnaître si une fonction donnée de plusieurs variables réelles est développable en série convergente suivant les polynomes d'Hermite (¹) ou suivant les fonctions plus générales que M. Appell (²) a rattachées aux fonctions sphériques dans l'hyperespace et que M. Kampé de Fériet (³) a étudiées depuis. Ces questions de convergence peuvent être ramenées au problème du développement de certaines fonctions spéciales, définies sur une sphère ou sur une hypersphère, en série de fonctions Y<sub>n</sub> de Laplace ou de ces fonctions généralisées. C'est ce que nous montrerons

<sup>(1)</sup> CH. HERMITE, OEuvres, t. II, p. 309-346.

<sup>(2)</sup> P. Appell. Note A. — Comptes rendus, séance du 13 mai 1913.

Note B. — Rend. Circ. mat. Palermo, t. XXXVI, 1913, 2° semestre. Note C. — Comptes rendus, séance du 26 mai 1913.

<sup>(3)</sup> J. Kampé de Fériet. Note D. — Comptes rendus, séance du 17 novembre 1913.

Note E. — Comptes rendus, séance du 22 décembre 1913.

brièvement, en nous bornant au cas le plus simple, celui de l'espace à trois dimensions.

I. Polynomes V. — Considérons les polynomes  $V_{\mu,\nu}$  ayant comme fonction génératrice (1)

(I) 
$$\frac{1}{\sqrt{1-2\,a\,x-2\,b\,y+a^2+b^2}} = \sum a^{\mu}\,b^{\nu}\,V_{\mu,\nu}.$$

Ces polynomes sont (Note B, § 4) les déterminations que prennent certains polynomes harmoniques homogènes sur la sphère S

$$x^2 + y^2 + z^2 - 1 = 0.$$

Les polynomes  $V_{\mu,\nu}$  d'un degré donné  $\mu + \nu = n$  sont évidemment au nombre de n + 1; si l'on pose

$$x = \sqrt{1-z^2}\cos\varphi, \quad y = \sqrt{1-z^2}\sin\varphi, \quad z = \cos\theta;$$

ils deviennent des fonctions spéciales  $Y_n(\theta, \varphi)$  de Laplace, qui ne changent pas quand on remplace  $\theta$  par  $\pi - \theta$ , c'est-à-dire qui prennent les mêmes valeurs en deux points M et M' de la sphère S, symétriques par rapport au plan des xy.

. Si, d'autre part, on considère les fonctions de Laplace  $Y_n(\theta, \varphi)$  d'ordre n, elles sont au nombre de 2n + 1. Prenons-les, sous la forme donnée par Poincaré (2):

(II) 
$$\begin{cases} X_n^p \cos p \, \varphi & (p = 0, 1, 2, ..., n), \\ X_n^p \sin p \, \varphi & (p = 1, 2, ..., n), \end{cases}$$

où l'on a

$$X_n^p = rac{1}{2^n \prod(n)} (1-z^2)^{rac{p}{2}} rac{d^{n+p} (1-z^2)^n}{dz^{x+p}} = (1-z^2)^{rac{p}{2}} rac{d^p X_n}{dz^p},$$

 $X_n$  étant le polynome de Legendre. Il y a toujours n+1 de ces fonctions  $Y_n$  qui sont paires en z: ce sont celles où n+p est pair. Appelons ces fonctions particulières fonctions sphériques paires et désignons-les par  $Y_{n,1}$ ,  $Y_{n,2}$ , ...,  $Y_{n,n+1}$ .

Theoreme. — Les polynomes  $V_{\mu,\nu}$  de degré  $\mu + \nu = n$  sont des fonctions linéaires à coefficients constants des fonctions sphériques paires  $Y_{n,k}$ .

(2) H. Poincare, Figures d'équilibre d'une masse fluide, Gauthier-Villars, p. 43.

<sup>(1)</sup> D'après les notations des Notes D et E il faudrait écrire  $V_{\mu,\nu}^{(\varrho)}$ ; aucune confusion n'étant possible, on a supprimé l'indice (0).

Ce théorème résulte de ce que les fonctions  $V_{\mu,\nu}$ , d'une part, et les  $Y_{n,k}$ , d'autre part, sont en même nombre. On peut obtenir l'expression des  $V_{\mu,\hat{\nu}}$  en fonction des  $Y_{n,k}$  par la méthode suivante :

En posant  $b = a \tan \alpha$ , dans le développement (1), il prend la forme

$$\frac{1}{\sqrt{1-2\,\alpha(x+y\,\tan\!\alpha)+\alpha^2(1+\tan\!g^2\alpha)}} = \sum \alpha^{\mu+\nu}\,\tan\!g^\nu\alpha\,V_{\mu,\nu}.$$

D'autre part:

$$\frac{1}{\sqrt{1-2\frac{\alpha}{\cos\alpha}\sqrt{1-z^2}\cos(\varphi-\alpha)+\frac{\alpha^2}{\cos^2\alpha}}} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\frac{\alpha^n}{\cos\alpha}\sqrt{1-z^2}\cos(\varphi-\alpha)+\frac{\alpha^2}{\cos^2\alpha}} {\sqrt{1-z^2}\cos(\varphi-\alpha)+\frac{\alpha^2}{\cos^2\alpha}} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\frac{\alpha^n}{\cos^n\alpha}}{\cos^n\alpha} X_n \left[\sqrt{1-z^2}\cos(\varphi-\alpha)\right].$$

Les coefficients de  $a^n$  dans ces deux développements doivent être égaux:

$$\sum_{\mu+\nu=n} \tan g^{\nu} \alpha V_{\mu,\nu} = \frac{1}{\cos^{n} \alpha} X_{n} \left[ \sqrt{1-z^{2}} \cos (\phi - \alpha) \right].$$

La formule d'addition classique (') des polynomes de Legendre,

$$\mathbf{X}_n(\xi\eta+\sqrt{1-\xi^2}\sqrt{1-\eta^2}\cos\omega)=\sum_{p=0}^{p=n}2\frac{\mathbf{\Pi}(n-p)}{\mathbf{\Pi}(n+p)}\mathbf{X}_n^p(\xi)\mathbf{X}_n^p(\eta)\cos p\omega,$$

donne, en y faisant

(III) 
$$\sum_{\mu+\nu=n}^{\xi=z,} \tan g^{\nu} \alpha V_{\mu,\nu} = \sum_{z} 2 \frac{\Pi(n-p)}{\Pi(n+p)} X_{n}^{p}(z) X_{n}^{p}(0) \frac{\cos p(\varphi-\alpha)}{\cos^{n} \alpha}.$$

Comme, pour n + p impair,  $X_n^p(o) = o$ , le deuxième membre ne contient que des termes où n + p est pair; c'est un polynome en tang  $\alpha$ ; en identifiant on obtient les  $V_{n,n}$  exprimés linéairement au moyen des  $Y_{n,k}$ .

Ceci posé, étant donnée dans le cercle C,  $x^2 + y^2 - 1 \le 0$ , une fonction f(x,y), faisons correspondre à chaque point P(x,y) de C les deux points M et M' de la sphère S, qui se projettent en P. Construisons sur S une fonction F(M) prenant aux points symétriques M et M' la même valeur F(M) = F(M') = f(x,y). Supposons F développable en série de fonctions

<sup>(1)</sup> E. Heine, Handbuch der Kugelfunctionen, zweite Auflage, p. 312.

de Laplace, son développement ne contiendra que des Yn pairs :

(IV) 
$$F(M) = \sum_{n=0}^{n=+\infty} \left( \sum_{k=1}^{k=n+1} B_{n,k} Y_{n,k} \right).$$

k = n + 1

D'après le théorème précédent, l'expression  $\sum_{k=1}^{n} B_{n,k} Y_{n,k}$  est identique à un groupe de polynomes  $V_{\mu,\nu}(\mu+\nu=n)$ ,

$$\sum_{k=1}^{k=n+1} B_{n,k} Y_{n,k} \equiv \sum_{\mu+\nu=n} A_{\mu,\nu} V_{\mu,\nu},$$

donc

$$f(x, y) = \sum_{\mu + \nu = 0}^{\mu + \nu = \infty} A_{\mu, \nu} V_{\mu, \nu}.$$

Les séries (IV) et (V) convergent de la même façon.

Remarque. - La dérivée partielle, par rapport à z, de

$$[x^2+y^2+z^2-2ax-2by+a^2+b^2]^{-\frac{1}{2}},$$

est une fonction harmonique qui sur S donne lieu au développement (1)

$$s[1-2ax-2by+a^2+b^2]^{-\frac{3}{2}}=\sum a^{\mu}b^{\nu}zW_{\mu,\nu}(x,y).$$

Les fonctions  $zW_{\mu,\nu}$ , de degré n en x, y, z, sont au nombre de n; elles sont linéairement équivalentes aux fonctions  $Y_n$  de Laplace impaires en z, qui changent de signe quand on remplace  $\theta$  par  $\pi - \theta$ . Nous n'insistons pas sur les développements qui en résultent.

### II. Polynomes U. - Partons de la fonction

$$\log \frac{1}{\sqrt{(ax+by-1)^2+(a^2+b^2)z^2}}$$

qui (Note C) est harmonique; sur la sphère S elle devient

$$\label{eq:log_problem} {\rm Log} \, \frac{{\rm I}}{\sqrt{(ax+by-{\rm I})^2+(a^2+b^2)\,({\rm I}-x^2-y^2)}} = \Sigma \, a^{\mu} \, b^{\nu} \, {\rm U}_{\mu,\nu},$$

Les polynomes  $U_{\mu,\nu}(\mu + \nu = n)$  étant des fonctions sphériques sur S

<sup>(1)</sup> Conformément aux notations des Notes D et E,  $W_{\mu,\nu} = V_{\mu,\nu}^{(2)}$ 

s'expriment encore au moyen des fonctions  $Y_{n,k}$  paires. Les conséquences sont les mêmes qu'au paragraphe I.

III. Les mêmes remarques s'étendent aux polynomes naissant des potentiels dans l'espace à q dimensions (Notes A et B), notamment aux polynomes d'Hermite. Par exemple, sur l'hypersphère

$$x^2 + y^2 + z^2 + t^2 - 1 = 0$$

les polynomes d'Hermite sont linéairement équivalents à des fonctions  $Y_n$  spéciales, conservant la même valeur en tous les points de l'hypersphère pour lesquels  $z^2 + t^2$  a une valeur donnée; le développement d'une fonction donnée f(x, y) en série de ces polynomes est identique au développement, en série procédant suivant les fonctions  $Y_n$ , d'une fonction définie sur l'hypersphère de façon qu'elle prenne, en tous les points de l'hypersphère pour lesquels  $z^2 + t^2 = 1 - x^2 - y^2$ , la valeur f(x, y).

M. Kampé de Fériet développera cette théorie dans un Mémoire détaillé.

CRISTALLOGRAPHIE. — Sur les propriétés cristallographiques de la benzine bichlorée. Note de M. Fred. Wallerant.

Dans son remarquable travail sur les dérivés chlorés de la benzine, notre confrère, M. Jungfleisch, fait remarquer que les cristaux de benzine bichlorée sont d'une étude difficile, parce qu'ils se déforment sous la pression des doigts. Mais il est une autre difficulté provenant de ce que ce corps est trimorphe sous la pression atmosphérique et que les trois états, par surfusion cristalline, peuvent coexister à la température ordinaire, et cela côte à côte dans le même édifice. Les transformations réversibles et indirectes se produisent aux températures de 25° et 29°; les trois formes sont biaxes, monocliniques, le plan des axes optiques coincidant avec le plan de symétrie; la biréfringence très forte diminuant avec la température de stabilité.

La modification la plus intéressante est stable au-dessus de 29°; elle se macle mécaniquement suivant deux plans et avec une telle facilité qu'il suffit de toucher un cristal pour faire naître les lamelles hémitropes; aussi est-il douteux qu'on puisse jamais en déterminer exactement les constantes cristallographiques; tout ce qu'on peut dire, c'est que les plans de macle font entre eux et avec le plan de symétrie des angles voisins de 120° et que, par suite, le cristal est quasi ternaire. Cette constatation nous permet

de prévoir une quatrième forme du corps, forme ternaire dans laquelle les plans de macle deviennent des plans de symétrie et qui probablement n'est stable que sous une pression supérieure à la pression atmosphérique.

Sous cet état, les cristaux de benzine bichlorée présentent plusieurs particularités intéressantes : tout d'abord, il est facile de transformer un cristal tout entier en son symétrique relativement à l'un des plans de macle, et ce nouveau cristal peut être maclé à son tour. D'autre part, les cristaux quasi ternaires sont encore plus mous que les cristaux stables au-dessous de 25°; on les tord facilement de façon à les rendre sinueux et l'on peut se demander quelle est la nature de la déformation interne : la considération des macles secondaires permet de répondre à cette question. En effet, les macles se produisent aussi facilement dans un cristal tordu que dans un cristal intact, mais les cristaux, au lieu d'être symétriques par rapport à un plan, sont symétriques par rapport à la surface résultant de la torsion du plan. Un cristal tordu n'est donc plus un cristal, puisqu'il a perdu son homogénéité, mais il est constitué des mêmes éléments dont l'orientation varie d'une façon continue. On peut d'ailleurs obtenir des édifices analogues-directement par cristallisation de certains corps. C'est ainsi que le diméthylpyrone, cristallisant entre deux lamelles de verre, donne naissance à des édifices ayant la forme de feuilles de fougères, comme la glace sur les vitres. Or, la place de la nervure est presque toujours occupée par une lamelle hémitrope courbe : les cristaux sont donc symétriques relativement non à des plans, mais à des surfaces courbes.

Enfin, la transformation d'un cristal quasi ternaire à 29° présente un certain intérêt. Si l'on part d'un gros cristal quasi ternaire, maclé un grand nombre de fois et même tordu, et si l'on amorce la transformation en un point, on la voit se propager peu à peu en donnant naissance à un seul cristal homogène. On n'a pas affaire à une transformation directe, puisque chaque lamelle se transformerait en un cristal différent, mais à une cristal-lisation qui se produit en milieu solide avec la même facilité qu'en milieu liquide.

BOTANIQUE. — Remarques anatomiques sur quelques types de carpophores.

Note de MM. Gaston Bonnier et Jean Friedel.

On sait que le carpophore, désigné aussi sous de nombreux autres noms, est constitué par le dernier entre-nœud de la fleur, c'est-à-dire par la partie

O

de l'axe floral qui sépare l'insertion des étamines de l'insertion des carpelles.

Nous avons choisi quelques exemples, dans des familles très différentes, pour étudier la structure du carpophore. L'examen de ces différents cas nous a conduits à observer la structure générale de la fleur et nous a donné parfois la solution de diverses questions intéressantes.

Dans le Lunaria biennis (Monnaie-du-Pape), l'ovaire est porté sur un prolongement assez allongé qui devient relativement plus long encore à la base du fruit de manière à former un faux pédoncule au-dessus du pédoncule véritable. L'intérêt principal de ce carpophore réside en ce fait qu'il présente déjà, dans la fleur, l'indication de formations secondaires. Pendant la maturation du fruit, ces formations secondaires se développent beaucoup, et c'est grâce aux productions lignifiées de ces nouveaux tissus que le carpophore acquiert les éléments de soutien nécessaires pour supporter le fruit. Il est curieux de remarquer que, dans l'espèce voisine Lunaria rediviva, l'obtention du même résultat de soutien est obtenue par un mécanisme anatomique tout différent. En effet, dans cette espèce, la solidité du carpophore du fruit est réalisée par la sclérification de presque tous les tissus primaires du cylindre central, sans aucune apparition de formations secondaires.

Le Capparis spinosa (Câprier) présente, comme l'on sait, dans la fleur, un très long carpophore qui mesure plus de cinq fois la longueur de l'ovaire. La structure de ce carpophore est variable à diverses hauteurs. Le nombre des faisceaux, très grand vers la base, se réduit peu à peu au nombre de 30, puis, vers le haut, sur ces 30 faisceaux, les uns se réunissent 3 par 3, et les autres alternativement 2 par 2. Il en résulte que, dans le haut du carpophore, on ne rencontre plus que 6 gros faisceaux alternant avec 6 plus petits. Ce sont ces faisceaux qui se distribuent dans les carpelles.

Beaucoup de Caryophyllées ont un carpophore qui, suivant les espèces, est de longueur très variable, parfois plus long que l'ovaire tout entier, comme dans les Silene Valleria, Silene portensis, etc. Nous avons étudié la structure de ce carpophore chez les Silene inflata, Silene nutans, Lychnis dioica et Saponaria officinalis. Les structures de ces carpophores sont très diverses et pourraient souvent permettre de reconnaître les espèces par la seule anatomie de cet organe. Mais à propos des plantes de cette famille, nous avons examiné aussi la constitution anatomique des carpelles et, en particulier, la disposition des faisceaux dans la partie centrale du pistil. Or, chez le Lychnis dioica, M. van Tieghem, dans son

grand Mémoire sur l'Anatomie comparée de la fleur (1), avait supposé que la structure de l'ovaire chez cette plante présentait une exception aux conclusions générales de ses études d'anatomie comparée. M. van Tieghem, en voyant dans cette partie du pistil, à un certain niveau, un cercle de faisceaux à bois interne, pensait qu'on pouvait considérer l'axe floral comme se prolongeant à l'intérieur des carpelles pour disparaître vers le haut du pistil. Or, nous avons constaté que, chez cette espèce comme chez les autres Caryophyllées que nous avons étudiées, ces faisceaux sont les ramifications des faisceaux carpellaires, ce qui vient à l'appui de la conclusion générale de M. van Tieghem : la constitution foliaire du pistil.

Dans le Lavatera trimestris, le carpophore vrai, c'est-à-dire la partie de l'axe située entre la base du tube staminal et la base des carpelles est très peu développée, mais au milieu des carpelles, nombreux et séparés latéralement les uns des autres, s'élève un organe relativement très grand qui affecte la forme d'un parasol recouvrant l'ensemble des carpelles. C'est cet organe que l'on désigne ordinairement dans les Flores sous le nom de carpophore. L'examen de la distribution des tissus vasculaires dans cette masse en parasol fait voir que les faisceaux qui la desservent proviennent des faisceaux carpellaires, et que, par conséquent, cet organe ne peut pas être considéré comme un prolongement de l'axe. La partie centrale de ce faux carpophore nous a révélé, dans sa structure, à un certain niveau, une vascularisation pentagonale qui permettrait peut-être de ramener le pistil de Lavatera au type 5, présenté par d'autres Malvacées; ce serait une structure analogue à celle de l'androcée des plantes de cette famille, même lorsqu'il se présente sous l'apparence d'un tube terminé par de très nombreuses étamines, car l'on y a retrouvé ce même type 5 par diverses considérations.

L'examen de la jonction du carpophore avec la base du pistil chez certains Ruta, tels que le Ruta bracteosa, lorsque les carpelles sont très cohérents entre eux à leur base, montre de petites glandes septales. On voit, en effet, un intervalle au milieu de la cloison qui sépare deux carpelles et qui apparaît, sur une coupe transversale, sous la forme d'une petite boutonnière bordée par un épiderme très net; plus haut, cet espace interne formé par

<sup>(1)</sup> Van Tieghen, Recherches sur la structure du pistil et sur l'anatomie comparée de la fleur (Mémoires présentés par divers savants de l'Institut de France, t. XXI, p. 57, et fig. 326 à 331 de la planche XI), Paris, 1871.

la non-cohérence des carpelles à cet endroit, s'ouvre à l'extérieur, au niveau où les carpelles se séparent les uns des autres. Il se produit ainsi quatre ou cinq glandes septales par ovaire chez ces Ruta, suivant que les fleurs ont quatre ou cinq carpelles. Cette structure est comparable à celle du pistil de Cneorum tricoccum, où M. van Tieghem a découvert des glandes septales beaucoup plus développées (¹). L'existence de ces glandes septales chez le Gneorum était le premier exemple connu de la présence de cette disposition spéciale chez les Dicotylédones, tandis qu'elle était signalée depuis longtemps chez de nombreux Monocotylédones.

Dans un certain nombre de cas, le carpophore présente des faisceaux libéro-ligneux qui ne sont constitués ni comme ceux du pédoncule, ni comme ceux des carpelles. C'est le cas, par exemple, des *Papaver* et, en particulier, du *Papaver somniferum*. En effet, dans le carpophore de cette plante, on trouve huit faisceaux dont le bois est complètement entouré par le liber, tandis que dans les nombreux faisceaux du pédoncule ou des

carpelles, le bois et le liber sont toujours superposés.

On voit par ces quelques exemples, que l'étude anatomique du carpophore peut contribuer à élucider divers problèmes se rapportant à la constitution générale de la fleur.

CRISTALLOGRAPHIE. — Sur un brusque changement de la forme des cristaux liquides, causé par une transformation moléculaire. Note de M. O. Lehmann.

L'hypothèse que la matière emplit l'espace d'une façon continue, ou bien qu'on peut la considérer comme un tout continu, même si elle est effectivement un agrégat de molécules, a conduit à cette conclusion que, dans un corps chimiquement homogène, tous les points sont équivalents entre eux, toutes les directions parallèles sont équivalents entre elles. Il y aurait, d'après cela, deux sortes d'agrégats moléculaires possibles et deux seulement, l'arrangement irrégulier correspondant à l'état amorphe, l'arrangement réticulaire propre aux cristaux.

L'existence de certains cristaux liquides (2) est en opposition formelle

<sup>(1)</sup> VAN TIEGHEM, Sur les Cnéoracées (Bulletin du Muséum, t. IV, 1898, p. 241).
(2) O. LEHMANN, Leipzig, W. Engelmann, 1904; Die scheinbar lebende Kristalle, Esslingen, J.-F. Schreiber, 1907; Die neue Welt der flüssigen Kristalle, Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft, 1911; Physikalische Zeitschr., t. XIV, 1913, p. 1129.

C. R., 1914, 1er Semestre. (T. 158, No 6.)

avec ces conclusions; c'est le cas par exemple pour les formes myéliniques de l'oléate d'ammoniaque aqueux ('), sortes de filaments cylindriques se comportant comme s'ils étaient formés de molécules (assimilables à des lamelles aplaties) réparties en cercles concentriques autour de l'axe de la figure (la normale aux lamelles étant donc dirigée radialement). Les points situés sur l'axe ne sont pas ici équivalents aux points situés hors de l'axe; l'axe lui-même n'est pas équivalent aux droites qui lui sont parallèles. L'arrangement moléculaire n'est donc ni irrégulier, ni réticulaire.

D'après les idées généralement admises (2), le phénomène de la solidification d'un liquide peut s'interpréter de la façon suivante : les molécules irrégulièrement distribuées et irrégulièrement orientées se placent au sommet d'un système réticulaire, comme on peut le conclure des formes polyédriques du cristal, et s'orientent parallèlement entre elles, comme le démontre l'anisotropie. Pendant la fusion elles quittent leur position et reprennent l'état de mouvement désordonné qu'elles avaient précédemment.

Le cas des formes myéliniques de l'oléate d'ammoniaque est bien différent, puisque ces formes indubitablement liquides ont une structure définie (axe optique dirigé suivant les rayons d'un cylindre) correspondant à un état d'équilibre stable, pouvant persister, en l'absence de forces perturbantes, aussi longtemps que la température reste au-dessus du point de solidification.

Il était intéressant de voir ce que devenaient ces formes au-dessous du point de solidification. Celui-ci étant situé environ à — 4°, l'observation est facile pendant l'hiver: il suffit de laisser la préparation quelque temps au dehors; quand elle est à — 6°, on l'observe sous un microscope dans une chambre maintenue à quelques degrés seulement au-dessus de zéro (afin d'éviter le dépôt d'humidité sur la préparation, en même temps qu'un échauffement trop rapide). Les phénomènes sont fort curieux.

Tandis que les formes myéliniques liquides se présentent en filaments courbés d'une façon continue, les formes solides ont l'aspect de baguettes absolument rectilignes, de diamètres égaux, placées bout à bout, faisant entre elles des angles essentiellement variables. Les propriétés optiques de ces baguettes diffèrent peu de celles des filaments, leur biréfringence est

<sup>(1)</sup> O. LEHMANN, Sitzb. d. Heidelberger Akademie d. Wissensch., 1913, nº 13.

<sup>(2)</sup> Cette théorie que j'ai appelée Identitätstheorie, parce qu'elle suppose l'identité des molécules dans les différents états d'agrégation de la matière, ainsi que dans les diverses modifications polymorphes, est, elle aussi, en contradiction avec l'existence des cristaux liquides: Voir O. Lehmann, Prometheus, t. XXV, 1913, p. 1 et 20.

seulement un peu plus forte. Si la température s'élève au-dessus de — 4° (environ, la température de transformation varie avec la pureté du produit), les angles suivant lesquels les baguettes se rencontrent s'arrondissent, et en peu de temps, les figures polygonales se tranforment à nouveau en filaments à courbure continue. La transformation peut être répétée dans un sens ou dans l'autre autant de fois qu'on le désire, par variation de température.

Si l'on essaye de briser les formes myéliniques solidifiées, on n'y réussit pas; elles sont plastiques et se laissent courber à volonté; peut-être doit-on les considérer elles aussi comme des cristaux liquides, mais appartenant à une modification plus visqueuse. L'orientation des molécules de cette forme visqueuse est en relation régulière avec celle des molécules de la forme fluide primitive, comme cela s'observe d'ailleurs dans d'autres cas, par exemple dans les deux modifications cristallines liquides du caprinate de cholestérine (1). La structure moléculaire des formes myéliniques ne s'altère pour ainsi dire pas par la solidification; les molécules subissent quelque modification interne, d'ailleurs assez peu importante comme l'indiquent la faible variation de biréfringence et l'augmentation de viscosité. Mais ce qui change plus notablement c'est l'intensité des forces moléculaires d'orientation. Alors que les filaments, formés de molécules de la modification fluide, pourraient donner un anneau parfait, cet anneau devrait se transformer en un polygone aussitôt l'apparition des molécules de la modification visqueuse. Il faudrait faire intervenir des forces etrangères pour ramener ce polygone à la forme d'anneau, au-dessous du point de transformation.

On peut obtenir des phénomènes tout à fait analogues avec une autre substance, le protagon (²). Un grain de ce produit placé dans une goutte d'eau, sous un couvre-objet, et observé sur la platine chauffante d'un microscope, montre, un peu avant la température d'ébullition de l'eau, un bourgeonnement des plus remarquables, envoyant, en étoile tout autour de lui, des prolongements analogues aux formes myéliniques de l'oléate d'ammoniaque. Si l'on a additionné l'eau d'un peu de bleu de méthylène, les formes myéliniques sont colorées en bleu. Lorsqu'on les refroidit, on voit à un moment donné ces formes myéliniques se retirer brusquement sur elles-mêmes, leur longueur diminuant parfois de moitié; leur couleur bleue

<sup>(1)</sup> O. LEHMANN, Zeitchr. f. phys. Chem. t. LVI, 1906, p. 750, et t. LXXIII, 1910, p. 598; Die neue Welt d. fl. Kr. 1911, p. 249.
(2) Fournie par Merck chem. Fabrik, Darmstadt.

fait place à une couleur violet rouge. L'orientation optique reste la même après la transformation, la biréfringence s'accroît légèrement, la transparence diminue. Les nouvelles formes sont constituées par un agrégat de lamelles solides quoique plastiques, régulièrement orientées. En élevant la température, on provoque un changement en sens inverse : les formations redeviennent liquides, s'allongent brusquement jusqu'à leur dimension primitive et reprennent leur couleur bleu pur. La transformation peut être répétée dans les deux sens autant de fois qu'on le désire.

Pendant le bourgeonnement, le protagon absorbe une certaine quantité d'eau, qui est rejetée partiellement au moment de la solidification; cette eau, qui apparaît entre les lamelles cristallines, est la cause du trouble observé. Après un séjour plus prolongé dans l'eau chaude, la biréfringence des cristaux liquides (formes myéliniques) diminue à tel point qu'elle est à peine perceptible même dans les filaments les plus épais. L'eau a été absorbée en telle quantité que l'anisotropie de la constante diélectrique est disparue, bien que les forces moléculaires d'orientation continuent à imposer à l'édifice la forme et la structure caractéristiques des filaments myéliniques. Fréquemment ceux-ci prennent une apparence zonée, l'eau s'y distribuant en proportions alternativement variables. On observe parfois plusieurs formes myéliniques emboîtées qui peuvent glisser l'une dans l'autre au moment de la transformation.

Par addition d'alcool à l'eau, on peut obtenir des formes myéliniques plus biréfringentes, parfois enveloppées d'une couche peu biréfringente. On peut aussi observer des formes variées établissant le passage entre les filaments myéliniques et les cristaux liquides habituels (comme dans le cas de l'oléate d'ammoniaque). Le protagon peut se mélanger à l'oléate d'ammoniaque ou à la lécithine (probablement en toutes proportions) pour donner des cristaux liquides mixtes, d'où par refroidissement se séparent des lamelles solides de protagon régulièrement orientées.

Le protagon est d'ailleurs lui-même un mélange (¹). M. O. Rosenheim du Laboratoire de Physiologie de King's College, Université de Londres, a eu l'amabilité de m'envoyer deux des principaux constituants de ce mélange: la cérasine et la phrénosine. La cérasine montre exactement les apparences décrites plus haut. La phrénosine bourgeonne à une température plus élevée, en donnant des formes myéliniques de plus forte biréfringence

<sup>(1)</sup> Voir O. ROSENHEIM et M. CHRISTIAN TEBB, Biochem. Zeitschr., t. XXV, 1910, p. 151.

qui montrent très nettement les phénomènes de raccourcissement ou allongement brusques par refroidissement ou élévation de température.

La façon de se comporter de ces formes myéliniques rappelle à bien des égards les phénomènes qu'on observe dans les organismes, où ces substances paraissent jouer effectivement un rôle important (') Quoi qu'il en soit, il ne paraît pas possible à l'heure actuelle d'expliquer ces phénomènes autrement que par la nature liquo-cristalline des substances bourgeonnantes (2) en question, nature liquo-cristalline qu'on doit admettre même si l'anisotropie optique fait défaut (comme dans les formes myéliniques étudiées plus haut).

M. Puiseux, en présentant à l'Académie les deux premiers fascicules de la Carte photographique et systématique de la Lune, établie par M. C. Le Morean, ajoute les remarques suivantes:

Cette importante publication, dont la suite pourra paraître dans un bref délai, a été réalisée à l'aide de la généreuse subvention accordée par

l'Académie sur le Fonds Bonaparte.

M. C. Le Morvan, aide-astronome à l'Observatoire de Paris, a utilisé un choix de documents, tous inédits, extraits de la riche collection qu'il a contribué à former de 1894 à 1909. En raison du plan méthodique que l'auteur s'est tracé, du soin extrême apporté dans les opérations d'héliogravure, l'œuvre nouvelle s'ajoutera très utilement au grand Atlas entrepris à l'Observatoire de Paris sous la direction de Maurice Lœwy et que j'ai eu l'honneur de terminer. D'un format plus maniable et d'un prix plus accessible, elle montre les mêmes régions lunaires, éclairées différemment et à des dates qui s'écartent de plusieurs années des premières. Il y aura là matière à des comparaisons très instructives. Je considère le travail de M. Le Morvan comme appelé à une grande diffusion et comme possédant un intérêt à la fois documentaire et artistique.

(2) Voir O. LEHMANN, Physik. Zeitschr., t. XIV, 1913, p. 1129.

<sup>(1)</sup> Voir L. Ashoff, Beiträge z. patholog. Anatomie u. z. allgem. Pathologie, t. XLVII, 1909, p. 1.

### COMMISSIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination de Commissions de prix, chargées de juger les concours de l'année 1914.

Le dépouillement du scrutin donne les résultats suivants :

Mathématiques: Grand Prix des Sciences mathématiques; Prix Francœur, Poncelet. — MM. Jordan, Émile Picard, Appell, Painlevé, Humbert, Hadamard, Darboux, Boussinesq, Vieille.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Léauté, Lecornu.

MÉCANIQUE: Prix Montyon, Fourneyron, Henri de Parville. — MM. Boussinesq, Deprez, Léauté, Sebert, Vieille, Lecornu, Schlæsing, Haton de la Goupillière, Bertin.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Darboux, Villard.

Navigation: Prix extraordinaire de la Marine, Plumey. — MM. Grandidier, Boussinesq, Deprez, Léauté, Bassot, Guyou, Sebert, Hatt, Bertin, Vieille, Lallemand, Lecornu.

Astronomie: Prix Pierre Guzman, Lalande, Valz, Damoiseau, Janssen. — MM. Wolf, Deslandres, Bigourdan, Baillaud, Hamy, Puiseux, Darboux, Lippmann, Émile Picard.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Appell, Hadamard.

GÉOGRAPHIE: Prix Tchihatchef, Gay, Binoux, Delalande-Guérineau. — MM. Grandidier, Bassot, Guyou, Hatt, Bertin, Lallemand, Ph. van Tieghem, Perrier, le prince Bonaparte.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Darboux, Lacroix.

Cette Commission est également chargée de présenter une Question de prix Gay pour l'année 1917.

Physique: Prix Hébert, Hughes, Victor Raulin, La Caze. — MM. Lippmann, Violle, Amagat, Bouty, Villard, Branly, Boussinesq, Émile Picard, Carpentier.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Appell, d'Arsonval.

CHIMIE: Prix Jecker, Cahours, Montyon (Arts insalubres), La Caze. — MM. Gautier, Lemoine, Haller, Le Chatelier, Jungfleisch, Moureu, Schlæsing, Carnot, Maquenne.

Ont obtenu le plus de suffrages : MM. Müntz, Roux.

MINÉRALOGIE ET GÉOLOGIE: Prix Fontannes. - MM. Lacroix, Barrois, Douvillé, Wallerant, Termier, De Launay, Perrier, Zeiller, Bouvier.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Le Chatelier, Lallemand.

Botanique: Prix Desmazières, Montagne, De Coincy. — MM. Guignard, Bonnier, Prillieux, Zeiller, Mangin, Costantin, Ph. van Tieghem, Perrier, Bouvier.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Müntz, le prince Bonaparte.

Zoologie: Prix Savigny, Cuvier, Thore. — MM. Ranvier, Perrier, Delage, Bouvier, Henneguy, Marchal, Grandidier, Muntz, le prince Bonaparte.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Laveran, Douvillé.

## CORRESPONDANCE.

- M. Henry Parenty, à Lille, élu Correspondant pour la Section de Mécanique, adresse des remercîments à l'Académie.
- M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance:
- 1º Association des anciens élèves des Lycées de Nancy, Metz, Strasbourg et Colmar: Hommage à Henri Poincaré.
- 2° Université de Nuncy. Faculté des Sciences. Institut chimique. Victor Grignard. Prix Nobel 1912.
  - 3º Ernest Solvay, bienfaiteur de l'Université de Nancy.
- 4º La Carte géologique du Monde. Historique. État actuel. Projets d'avenir; par Emmanuel de Margerie. (Présenté par M. P. Termier.)

- 5° Compte rendu de l'Ouvrage du général Berthaut : Topologie. Étude du terrain'; par Emmanuel de Margerie. (Présenté par M. P. Termier.)
  - 6° Le Revermont, par Georges Снавот. (Présenté par M. P. Termier.)
- 7° A. Guyau. Le téléphone instrument de mesure. Oscillographie interférentielle; par Augustin Guyau. (Présenté par M. Bouty.)
- 8° Le fascicule 2 du Tome V, de la Flore générale de l'Indo-Chine, publiée sous la direction de M. H. Lecomte. (Présenté par M. Mangin.)
- 9° Lauracées de Chine et d'Indo-Chine, par M. H. Lecomte. (Présenté par M. Mangin.)
- 10° A. PERRET-MAISONNEUVE. La télégraphie sans fil et la loi. Préface de M. Branly.

ASTRONOMIE. — Les variations diurnes de la latitude. Note de M. Jean Boccardi, présentée par M. B. Baillaud.

Dans le Bulletin astronomique (juin 1913) j'ai annoncé que, des observations suivies de latitude que nous faisons à Pino Torinese par la méthode de Struve (passages au premier vertical) au moyen de quatre étoiles observables même pendant le jour, il semblait résulter l'effet de l'attraction lunaire se traduisant en des déplacements de la verticale; mais comme ces déplacements étaient de beaucoup plus forts que ceux qu'on pouvait prévoir par la théorie, j'avais attribué les fortes variations de la latitude  $(\varphi)$  aux conditions géologiques de Pino. Il ne peut être question des conditions astronomiques, qui sont extrêmement favorables.

Plus tard j'ai eu connaissance des belles recherches de M. Schumann. Ce savant, ayant examiné avec soin les observations faites par la méthode de Talcott dans les six stations internationales, aussi bien que les anciennes observations de W. Struve (1840-1842), a pu tracer des courbes ondulées, marquant les variations diurnes de la latitude. Pouvant disposer d'observations de telle précision que l'erreur probable d'une observation de latitude atteint à peine ±0″,046, j'ai tracé des diagrammes donnant la marche des valeurs de φ. Ces diagrammes, qui seront publiés ailleurs, se composent aussi de courbes ondulées. Les maxima et les minima des valeurs de φ obtenues avec les quatre étoiles que nous observons, se suivent avec des intervalles qui correspondent au chemin parcouru par la Lune en ascension droite pendant les intervalles correspondants d'ascension droite entre nos étoiles. Par là l'action de la Lune paraît démontrée.

Je rapporte ci-après quelques-unes des valeurs de  $\phi$  (les secondes et

fractions) obtenues en faisant la moyenne de trois, rarement deux, valeurs obtenues en des jours très rapprochés ou mêmes successifs. J'ai préféré laisser des lacunes plutôt que faire la moyenne entre des valeurs correspondantes, à des dates éloignées, ce qui aurait masqué l'allure des diagrammes. L'excursion de  $\varphi$ , dans la même époque de l'année, comprenant une dizaine de jours, est du même ordre que celle trouvée par M. Schumann. On voit les avantages de partager l'année en de petites fractions.

	•					-	
Α	Ψ Ursæ Majoris.			ô Cygni.	-		α Cygni.
:1913 oct. : 9,7.	15",89	1913 oct.	10.3	16,20	· 1914 nov	10.0.	16", 15
» 12,0.	16,05	1910 oct.	13,0.	16,04	1914 1101	20,0.	16,18
» 14,3.	15,99	. " "	14,3.	15,97	»	22,0.	16,18
» 16,0.	16,99	»	16,0.	15,99	"	26,3.	15,98
» 17,0.	16,17	»	17,0.	16,04	»	27,7.	15,93
» i8,o.	16,13	. " »	17,5.	16,12	»	29,0.	16,04
» 21,0.	16,11	»	24,0.	15,87		30,0.	16,13
1913 nov. 14,0.	16,33	igi3 nov.		15,91	1914 déc.		16,19
» 16,7.	16,40	»	7,0.	15,93	»	3,7.	
	16,37	· »	8,0.	15,94	))	5,3.	16,25
» 19,0.	16,42	»	17,7.	15,92	))	7,0.	16,12
» 29,2.	16,47	°	19,0.	16,06	»	9,0.	15,96
» 30,0.		<b>»</b>	20,0.	16,13	<b>)</b> )	10,0.	16,00
1913 déc. 1,0.	16,46	- »	20,5.	16,14	»	11,0.	15,98
» 2,7.	16,40	· »	25,5.	15,89	»	12,3.	16,02
» 4,3.	16, 28	. 33	26,3.	15,85	»	13,7.	16,06
» 6,3.	16,25	. »	27,7.	15,93	»	15,0.	16,05
» 8,3.	16,09	· . »	29,0.	15,95	»	ί6,ο.	16,01
» 10,3.	16,12	»	30,0.	15,99	))	17,0.	16,00
» I2,0.	16,15	1913 déc.	1,0.	15,91	n	18,7.	15,99
» 13,7.	16,25	))	2,0.	15,97	n	20,3.	16,o3
» 22,0.	16,30	n	3, 3.	16,02	»	22,0.	15,96
$\sim 23, 0$ .	16,31	, ))	5, 3.	16,08	))	23,0.	16,02
» 24,5.	16,38		7, 3.	16,05	»	24,0.	16,08
» 29,5.	16,40	Ď	9, 3.	16,06	»	25,0.	16,14
» 31,o.	- 16,34	. »	11,7.	16,01	»	27,0.	16,09
1914 janv. 1,3.	16,33	»	15,5.	ι <b>5,</b> 93.	n	31,7.	16,02
» 2,7.	16,35	»	16,0.	15,90	1914 janv		15,94
» 4,o.	16,35	»	17,0.	15,89	»	3	15,98
» 5,3.	16,38	»	18,7.	18,85	»	4	16,08
» 6,7.	16,50	Ŋ	20,3.	18,86	))	5,7.	16,12
» 8,3.	16,65	5)	22,0.	15,82	»	7,3.	16,10
	· =	· . »	23,0.	15,92			
						٠.	

PHYSIQUE CÉLESTE. — Le Soleil et sa chaleur. Sa contraction et sa durée.

Note de M. A. Véronnet, présentée par M. Appell.

I. On a calculé le temps que le Soleil aurait mis pour dissiper la chaleur due à sa concentration, mais seulement dans l'hypothèse la plus simple (théorie d'Helmholtz) en raisonnant comme si son diamètre et sa température étaient restés les mêmes. De plus, l'énergie totale E produite et dissipée depuis l'origine, dépend presque uniquement de son état de condensation actuel. On a un minimum en le regardant comme homogène, un maximum en le considérant comme un gaz parfait, dont la densité croîtrait en raison inverse du carré de la distance au centre. On obtient pour ces deux cas, les formules

(1) 
$$E = \frac{3}{5} f \frac{M^2}{R}, \qquad E = f \frac{M^2}{R},$$

qui donnent environ 10 et 20 millions d'années de chaleur pour les deux limites.

Mais pour régénérer sa chaleur, le Soleil se contracte en se refroidissant. Autrefois il était donc plus gros et plus chaud. La quantité d'énergie perdue en chaleur était proportionnelle à la surface ou au carré du rayon et aussi à la quatrième puissance de la température d'après la loi de Stéfan. On remarque alors que si l'on donne au Soleil un coefficient de dilatation assez plausible, intermédiaire entre celui du mercure et celui des gaz, on peut, en première approximation, regarder sa température comme proportionnelle au rayon. En désignant par  $e_i$  la perte d'énergie calorifique annuelle, avec le rayon et la température actuels  $R_i$  et  $T_i$ , on obtient pour la perte d'énergie en fonction du temps

(2) 
$$dE = e_1 \frac{T_1^4}{T_1^4} \frac{R^2}{R_1^2} dt = e_1 \frac{R^6}{R_1^6} dt.$$

Mais d'après les formules (1) l'énergie régénérée par la contraction de dR est, en appelant E l'énergie totale correspondante au rayon R,

(3) 
$$dE = -\frac{E_1 R_1}{R} dR = -\frac{E_1 R_1}{R^2} dR.$$

Or l'énergie régénérée est sensiblement égale à l'énergie perdue (toujours dans la théorie d'Helmholtz), en regardant comme négligeable la quantité de chaleur dégagée par les changements d'état. On en tire, en intégrant de

l'infini à R,

(4) 
$$dt = -\frac{E_1 R_1^7}{e_1} \frac{dR}{R^8}, \qquad t = \frac{I}{7} \frac{E_1}{e_1} \frac{R_1^7}{R^7}.$$

amalala in in in.

Dans cette hypothèse, plus voisine de la réalité, le Soleil aura mis 7 fois moins de temps pour se contracter jusqu'au rayon actuel, c'est-à-dire un million d'années au minimum ou trois millions au maximum, d'après les hypothèses indiquées au début.

La formule (4) ci-dessus montre encore que la vitesse de contraction  $\frac{dR}{dt}$  était proportionnelle à la huitième puissance du rayon. Avec la même loi le Soleil n'aurait mis que 10000 ans pour se contracter de l'infini à un rayon double du rayon actuel. Pratiquement on peut dire que le Soleil stable n'a pas pu avoir un rayon plus grand que le double du rayon actuel. Dans les mêmes conditions le Soleil mettrait 200 millions d'années pour se contracter de moitié et sa température serait encore de 3000° à la surface.

2. On pourrait objecter que le Soleil se comporte peut-être comme un gaz et Lane a démontré que si on le considérait comme un gaz parfait, soumis à la loi de Mariotte-Gay-Lussac, sa température devrait varier en raison inverse de son rayon, donc en sens inverse de son volume, comme l'eau entre 0° et 4°. Sa température aurait été plus faible dans le passé et non plus forte.

Mais Amagat, d'autre part, a démontré expérimentalement que les gaz réels ne suivent pas rigoureusement la loi de Mariotte. Sa formule, assez simple, suffit pour démontrer dans quelles conditions la température du Soleil diminuera en même temps que son volume, suivant la loi générale. En appelant T, p, p, la température, la pression et la densité d'un gaz, on peut l'écrire

$$kT = p\left(\frac{t}{\rho} - \frac{t}{\rho_0}\right)$$

(ρ<sub>o</sub> étant la densité limite qui croît d'ailleurs avec la température).

Regardons les trois variables comme fonctions du rayon extérieur R du Soleil. Admettons de plus que la contraction se fasse d'une façon uniforme, en conservant la loi des densités. Alors la densité et la pression en chaque point varient d'après les formules

(6) 
$$\rho R^3 = \rho_1 R_1^3, \quad \rho R^4 = p_1 R_1^4,$$

En différenciant (5) et (6) par rapport à R, on obtient

(7) 
$$k\frac{d\mathbf{T}}{d\mathbf{R}} = \frac{p}{\mathbf{R}} \left( \frac{\mathbf{I}}{\rho} - \frac{\mathbf{I}}{\rho_0} \right).$$

Si en un point on a  $\rho < \frac{1}{4}\rho_0$  alors  $\frac{d\mathbf{T}}{d\mathbf{R}} < \mathbf{0}$ . La température y varie en sens inverse du rayon. La masse se comporte en ce point comme un gaz parfait. Dans le cas contraire elle se comporte comme un liquide.

Dans le Soleil, ou dans une étoile quelconque, la densité croît à partir de la surface. Il arrive nécessairement un point où l'on a

$$\rho = \frac{1}{4} \rho_0.$$

C'est, peut-on dire, la zone d'inversion où la température tend à rester stationnaire dans la contraction. La masse intérieure à cette zone se refroidit et se contracte c'est-à-dire se comporte comme un liquide.

Or l'existence de la photosphère suppose à son niveau une température inférieure à la température critique et une densité supérieure à la densité critique  $\rho_c$ . D'autre part, on a  $\rho_c = \frac{1}{3} \rho_0$ . La zone d'inversion est donc extérieure à la photosphère. La masse presque entière du Soleil se comporte comme un liquide dans la contraction, ce qui légitime les calculs de la première partie de cette Note. De plus, ces calculs sont généraux. Ils s'appliquent aussi bien à chacun des gaz d'un mélange de gaz, comme le Soleil, qu'à un seul gaz.

PHOTOGRAPHIE. — Simplification du procédé pour obtenir un cliché photographique. Note de M. Ch. Gravier, présentée par M. G. Lippmann.

En profitant des grands perfectionnements apportés dans les objectifs et produits photographiques, dont la fabrication est régulière, on peut simplifier la pratique courante pour la photographie documentaire dans laquelle l'exactitude est la condition principale.

Prenons pour exemple le cas délicat de la photographie dite instantanée:

1º Pour la plaque sensible il adopte : pour l'été, celle connue sous la dénomination de rapide (plaque d'été), et, pour l'hiver, la plaque extra-sensible (plaque d'hiver) le rapport de sensibilité est de 1 à 4;

2º Pour la vitesse d'obturation, il adopte celle du cinéma, 1/40 de seconde, quel que

soit le sujet;

3º Pour les diaphragmes, celui de F/11, 3 lorsque le sujet est au soleil et F/4, 5 lorsque le sujet est bien éclairé par une lumière diffuse dont le minimum est la visibilité des détails dans les ombres du sujet à F/16 (1).

Quelle sera la préoccupation de l'opérateur devant le sujet pour un cliché dit instantané?

1º Placer le diaphragme F/11,3 (soleil) ou F/4,5 (ombre); 2º Déclencher l'obturateur. Le cliché est pris.

Pour le développement, le laboratoire obscur est supprimé, c'est sous un vêtement ample, tel qu'un pardessus recouvrant une table, qu'on fait

l'opération.

Les bras passés à contre-sens, dans les manches, retrouvent, sous cette sorte de housse: 1° le châssis négatif renfermant la plaque impressionnée; 2° la cuvette contenant le révélateur qui, en 5 minutes, révélera l'image; 3° une cuvette contenant de l'eau qui servira au lavage en 3 minutes.

Le fixage se fait en pleine lumière.

PHYSIQUE. — Sur le fonctionnement de l'arc alternatif à vapeur de mercure. Note de MM. Eugène Darmois et Maurice Leblanc fils, présentée par M. E. Bouty.

Dans une Communication précédente, nous avons indiqué la possibilité d'un arc alternatif dans la vapeur de mercure (2). La consommation spécifique d'un tel arc est très satisfaisante, mais, à cause de la forte self en série avec l'arc, le facteur de puissance est faible. Dans l'exemple que nous avons donné il est égal à 0,36.

Il est facile de voir que, si l'on désigne par e le voltage aux bornes de l'arc, par E

<sup>(1)</sup> Pour suppléer au verre dépoli, j'ai imaginé un dispositif dans lequel on a placé un papier, qui, à la lumière, prend rapidement une coloration, stable pendant quelques heures, et qui permet de la prendre comme type. Il suffira de chronométrer le moment de la sortie d'une fraction de papier, et celui où la coloration atteindra la teinte type. Pour les plaques sensibles employées, c'est la durée de 4 minutes qui correspond, approximativement, à l'actinisme minimum F/16.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 26 janvier. 1914.

le voltage total, le facteur de puissance varie dans le même sens que le rapport  $\frac{e}{E}$ .

Par suite, pour E donné, il faudra rendre e le plus grand possible. A pression constante, e augmente avec la longueur de l'arc. Si l'on essaie d'obtenir un arc aussi long que possible, on constate que, au delà d'une certaine longueur, l'arc s'éteint. Le tracé des courbes de tension montre que la courbe de la tension aux bornes de l'arc présente, au début du rallumage, une pointe très accusée à chaque demi-période. L'extinction de l'arc a lieu quand le maximum de la pointe tend à devenir égal à la valeur instantanée de la force électromotrice (1).

L'existence de cette pointe (supérieure, dans certains cas, au double de la tension moyenne) explique la difficulté qu'on éprouve à accroître le voltage aux bornes de l'arc. L'augmentation du facteur de puissance est ainsi liée aux causes qui peuvent faciliter le rallumage de l'arc à chaque alternance. Nos expériences nous ont permis de mettre en évidence l'influence très nette des facteurs suivants:

- 1º Valeur du courant. Le rallumage est d'autant plus facile que, toutes choses égales d'ailleurs, le courant est plus grand.
- 2º Dimension de la surface libre des électrodes. Le rallumage est facilité si l'on réduit la surface.
- 3° Longueur de l'arc. Le voltage nécessaire pour tenir l'arc allumé augmente moins vite que la longueur de l'arc. Le facteur de puissance est, par conséquent, amélioré si l'on augmente la longueur. Nous indiquons plus bas un exemple (²).
- 4º Pression de la vapeur de mercure (3). Une diminution de pression à partir de la pression atmosphérique permet de diminuer le voltage d'alimentation, mais le facteur de puissance ne subit pas de variation notable. De plus, la consommation spécifique dans l'arc augmente quand la pression diminue.

Une augmentation de pression à partir de la pression atmosphérique équivant, au point de vue du voltage consommé dans l'arc, à une augmenta-

<sup>(1)</sup> Les courbes de tension sont tout à fait analogues à celles qu'on peut relever dans l'arc alternatif entre charbons. Voir, par exemple, Blondel, Écl. électr., t. L, 1907, p. 372 et 407.

<sup>(2)</sup> Tous les résultats numériques indiqués se rapportent à du courant monophasé 50 périodes.

<sup>(3)</sup> L'influence de la pression a été étudiée sur un tube analogue à celui déjà décrit en exerçant sur les électrodes une pression variable.

tion de longueur sous pression constante. L'expérience montre qu'il est bien préférable d'augmenter la pression. Les pointes au rallumage diminuent et sinissent par disparaître aux pressions plus élevées.

Exemple. — D'une part, on double la longueur de l'arc sous la pression atmosphérique; d'autre part, on garde la même longueur en augmentant la pression et en s'arrangeant de façon que le voltage aux bornes de l'arc ait, dans les deux cas, des valeurs comparables.

a. Arc de 50cm de longueur. Pression atmosphérique.

Volts aux bornes de l'arc	900(1)
Voltage total	1760
Volts aux bornes de la self	1250
Facteur de puissance	0,50

La courbe de tension présente des pointes très nettes.

b. Arc de 25cm de longueur. Pression plus forte.

Volts aux bornes de l'arc	850
Voltage total	1170
Volts aux bornes de la self	740
Facteur de puissance	0,66

La courbe de tension ne présente plus de pointes.

L'usage des pressions plus élevées présente un autre avantage : la consommation spécifique diminue quand la pression augmente.

5° Forme du tube. — Il faut éviter autant que possible les coudes. Un tube droit est préférable à un tube recourbé, un tube large à un tube étroit.

L'emploi d'un tube droit (longueur 25<sup>cm</sup>, diamètre 13<sup>mm</sup>) et d'électrodes rétrécies (longueur 30<sup>cm</sup>, diamètre de la surface libre 3<sup>mm</sup>) permet d'arriver très aisément à un facteur de puissance égal à 0,8.

Volts aux bornes de l'arc	1500
Voltage total	1760
Volts aux bornes de la self	55o
Volts aux bornes de la self	0,84

Le trace des courbes de tension aussi bien que l'examen de l'arc au miroir tournant montrent que la période d'extinction est très augmentée dans ces conditions.

<sup>(1)</sup> Mesurés avec un voltmètre statique.

Les résultats précédents s'expliquent à l'aide des considérations connues sur le mécanisme de l'arc. Sans entrer dans le détail de cette explication, nous ajouterons seulement une remarque relative au rôle des électrodes.

L'arc étant éteint, le rallumage ne peut avoir lieu que si l'électrode qui doit devenir cathode est restée à une température suffisante à la fin de la période d'extinction. Or, l'augmentation de courant, la diminution de la surface libre des électrodes, l'augmentation de la pression de vapeur ont comme résultat l'augmentation de la température des électrodes.

Il est facile, d'ailleurs, de se rendre compte d'une façon plus précise du rôle de l'électrode. Les deux électrodes de l'arc étant  $A_1$  et  $A_2$ , une sonde  $S_4$  en mercure est ajoutée au voisinage de l'électrode  $A_1$  et l'on inscrit les deux tensions  $A_1A_2$  et  $S_1A_2$ . On constate que si la tension  $A_1A_2$  présente une pointe très nette à chaque demi-période, la tension  $S_1A_2$  ne présente une pointe qu'à chaque période et seulement quand  $A_2$  devient cathode. La surtension nécessaire au rallumage de l'arc apparaît ainsi comme localisée presque entièrement à la surface de l'électrode négative.

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur l'écrouissage ascendant et descendant. Note de MM. HANRIOT et LAHURE, présentée par M. H. Le Chatelier.

L'écrouissage et le recuit atteignent les diverses propriétés mécaniques des métaux en sorte qu'on peut se demander si l'une d'elles étant définie, les autres le sont également.

L'écrouissage d'un métal étant défini par sa dureté mesurée à la bille, il y a deux moyens d'amener une lame de métal à un écrouissage déterminé: on peut partir du métal complètement recuit et lui communiquer des écrouissages croissants par des passes successives au laminoir (écrouissage ascendant), ou bien, au contraire, partir d'une lame de métal écrouie au maximum et diminuer sa dureté par des recuits à température croissante (écrouissage descendant).

Dans chacune des deux séries on obtient des lames d'écrouissage divers; on choisit celles qui présentent des duretés analogues et l'on détermine leurs charges de rupture et leurs allongements. Voici les résultats obtenus avec l'argent et le laiton.

Argent.

Charges de rupture.			Allongements			
Durelés.	Ascendant.	Descendant.	ascendant.	descendant.		
31,3	9,7	12	8	6,6		
29,5	9,6	11,6	$5,_{7}$	4,4		
28,6	8,9	12,7	12,7	7		
27	9	11,6	18,9	.9, τ		
26,3	9,6	10,6	18	13		
24,2	7,6	10,3	30,2	13,3		
•		Laiton.				
120	36	50,6	9,1	6, I		
100	32,4	48,4	21,8	14,4		
77	• 29	36	44,8	35		
70	28,9	39	34, г	41		
64	28,9	35,4	50,2	42,2		
53	28,4	3 r	39,4	39,6		

Des nombres ci-dessus on peut déduire les notions suivantes :

1º Il n'y a aucune propriété mécanique dont la détermination suffise pour connaître toutes les autres.

2º Les lames obtenues par recuit partiel subissent des variations beaucoup plus régulières que les lames écrouies directement.

3º A dureté égale, les charges de rupture des lames obtenucs par écrouissage ascendant sont toujours inférieures à celles que donnent l'écrouissage descendant.

4° A dureté égale, les allongements sont plus faibles et plus irréguliers dans la série ascendante que dans la descendante.

Une nouvelle différence se manifeste entre les deux séries si l'on mesure les duretés des lames après étirage poussé jusqu'à la rupture.

	Duretés			
	après étirage			
initiales.	ascendant.	descendant.		
120	. 114	130		
100	801	121		
77	801	121		
70	108	121		
64	121	114		
53	104	114		

C. R., 1914, 1er Semestre. (T. 158, No 6.)

Ainsi les lames partiellement recuites s'écrouissent plus facilement sous un même effort que les lames obtenues par écrouissage direct.

Inversement, nous avons étudié comment se comporteraient au recuit deux lames de même dureté appartenant aux deux séries, ascendante et descendante.

Nous avons donc préparé deux barres d'argent ayant la même dureté (62) obtenues, l'une par laminage direct d'un argent complètement recuit (26), l'autre par recuit d'un morceau ayant une dureté 68, chauffé 25 heures à 105°.

Je les ai recuits à une même température (243°) pendant des temps variables en notant de temps en temps les duretés des deux lames.

Voici les résultats:

	Écro	:	
Durée.	ascendant.	descendant.	Différence.
min		a n	
o	62,3	62,3	0
1 .	$6_{2},3$	$6_{2}, 3$	0
3	60,5	57,7	2,8
5	57,7	53,3	4,4
<i>7</i> ·	55,5	50,5	5
10	53,3	47.7	5,6
15	49,6	40,2	9,4
20	53, 3	37,6	15,7
3о	50, 5	33, r	17,4
45	41,6	34,2	7,4
1 <sup>li</sup>	43	31,3	11,7
2	$3_{7},6$	30,4	7,2
3,30	33, г	30,4	2,7
7	29,5	29,5	
3o	28,8	28,8	0

On voit que, comme précédemment, la lame à écrouissage descendant suit une marche plus régulière que l'autre; elle se recuit plus rapidement, à ce point qu'il ne faut qu'une demi-heure pour amener de 62 à 33 la dureté de la deuxième lame, tandis qu'il a fallu 3 heures et demie pour obtenir le même résultat avec la lame à écrouissage direct.

On peut donc en conclure que les diverses propriétés mécaniques des métaux ne sont pas étroitement liées les unes aux autres, et qu'un recuit partiel permet de conserver aux métaux une dureté élevée tout en leur assurant une homogénéité et une ténacité supérieure à ce qu'aurait donné l'écrouissage direct.

CHIMIE PHYSIQUE. — Influence de la température sur les vitesses de transformation des systèmes physico-chimiques. Note de M. R. MARCELIN, présentée par M. G. Lippmann.

I. Van 't Hoff a fait observer, il y a déjà longtemps, que si toutes les molécules d'un système en voie de transformation étaient dans le même état, elles devraient toutes réagir au même instant; l'expérience étant très loin de vérifier cette conclusion; on doit conclure que les molécules actives capables de se transformer se trouvent dans un état exceptionnel (état critique) différent de l'état moyen.

Je me propose de montrer que, par application de la règle de distribution de Boltzmann-Gibbs, on peut évaluer l'énergie critique E nécessaire pour amener une molécule de l'état moyen à l'état actif, à condition toutefois d'avoir fait, d'autre part, l'étude expérimentale de l'influence de la tempé-

rature sur la transformation étudiée.

บริเด็จสาว หมาสนาเ

On ne confondra pas l'énergie critique avec l'énergie de réaction; cette dernière mesure la différence des énergies présentées à l'état moyen par deux édifices moléculaires (produit initial et produit final) composés des mêmes matériaux, mais d'architecture différente; l'énergie critique, elle, mesure l'effort nécessaire pour amener ces édifices à l'état instable où ils peuvent réagir. Il paraît bien que c'est là une grandeur de première importance au point de vue chimique (mesure quantitative de la valence).

Pour simplifier je n'étudierai que les transformations unimoléculaires et laisserai de côté certaines difficultés de détails. La question sera développée

plus complètement autre part.

II. Vitesse de réaction. — Dans une Note précédente (1) j'ai indiqué d'après Gibbs que la vitesse de réaction v mesurée par le nombre n de molécules qui deviennent actives pendant une seconde s'exprime par la relation

$$\rho = n = \exp \left(-\frac{\text{M}}{\text{RT}}\right) \int_{S} \exp \left(-\frac{\mu \varepsilon}{\text{RT}}\right) d\sigma$$

avec

$$d\sigma = \sum_{1}^{n} \dot{q}_1 dq_2 \dots dq_n dp_1 \dots dp_n$$

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 158, 12 janvier 1914, p. 116.

A et T désignent l'affinité et la température du corps qui se transforme, R est la constante des gaz,  $\mu$  le nombre de molécules par molécule-gramme,  $\varepsilon$  l'énergie d'une molécule caractérisée :  $1^{\circ}$  en ce qui concerne sa position et sa configuration par les coordonnées généralisées :  $q_1, \ldots, q_n$ ;  $2^{\circ}$  en ce qui concerne ses mouvements par les « moments »  $p_1, \ldots, p_n$ . Si l'on représente une molécule par un point représentatif dans un espace à 2n dimensions dont les coordonnées seraient  $q_1, \ldots, q_n, p_1, \ldots, p_n$ , S représente une surface de cet espace (surface critique) limitant le domaine de stabilité des molécules étudiées. L'intégrale  $\int_{S}$  qui intervient dans l'expression de v est relative à cette surface.

III. Énergie critique. — Prenons la dérivée logarithmique par rapport à la température de l'expression (1), il vient

$$\frac{d \ln \sigma}{d \mathbf{T}} = \frac{\mathbf{J}_{\mathbf{S}}}{\mathbf{R} \mathbf{T}^2} - \frac{\mathbf{I}}{\mathbf{R} \mathbf{T}} \frac{d \mathbf{J}_{\mathbf{S}}}{d \mathbf{T}} + \frac{\mu}{\mathbf{R} \mathbf{T}^2} \frac{\int_{\mathbf{S}} \epsilon \exp \left(-\frac{\mu \varepsilon}{\mathbf{R} \mathbf{T}}\right) d\sigma}{\int_{\mathbf{S}} \exp \left(-\frac{\mu \varepsilon}{\mathbf{R} \mathbf{T}}\right) d\sigma}.$$

Mais: 1° la thermodynamique nous donne, si l'on désigne par u l'énergie moyenne d'une molécule-gramme,

$$-u = A - T \frac{dA}{dT};$$

2° le quotient des deux intégrales représente l'énergie moyenne  $\bar{\epsilon}$  des molécules sur la surface critique et  $\mu\bar{\epsilon}$  l'énergie moyenne  $\epsilon$  d'une molécule-gramme sur la surface critique. Par suite,

$$\frac{d\ln v}{dT} = \frac{\mathcal{E} - u}{RT^2};$$

 $\varepsilon$ —u représente l'énergie E à fournir pour amener une molécule-gramme depuis l'état moyen jusqu'à l'état actif : c'est la grandeur que nous avons nommé énergie critique. On a donc

$$\frac{d \ln v}{dT} = \frac{E}{BT^2}.$$

IV. Influence de la température sur les vitesses de réaction. — Du fait qu'une réaction s'effectue avec une vitesse mesurable, on peut conclure, comme je l'ai indiqué dans ma dernière Note, qu'il existe une différence

très grande entre l'énergie moyenne et l'énergie critique  $\mathcal{E}$ , à plus forte raison les variations de  $\mathcal{E} - u = \mathbf{E}$  en fonction de T seront-elles très faibles par rapport à E. On pourra donc écrire

$$E = A + \alpha T + \beta T^2 + \dots,$$

 $\alpha$  et  $\beta$  étant petits devant A.

Dès lors il vient

$$\frac{d \ln v}{d T} = \frac{A}{RT^2} + \frac{\alpha}{RT} + \beta.$$

Van 't Hoff a montré il y a longtemps que cette formule représente bien les résultats de l'expérience pour les réactions en milieu homogène et qu'en outre  $\alpha$  et  $\beta$  sont toujours très petits et souvent pratiquement nuls.

V. Réactions hétérogènes. — Les raisonnements précédents à peine modifiés peuvent s'appliquer aux transformations hétérogènes et conduire aux mêmes conclusions. J'ai tenté une vérification expérimentale dans le cas de l'évaporation et de la sublimation dans le vide, les résultats ont été conformes aux prévisions faites. Je ne donnerai ici que les formules trouvées par voie empirique.

Vitesse de sublimation de la naphtaline:

$$\frac{d \ln v}{dT} = \frac{14492}{T^2} - \frac{5,72}{T}.$$

Vitesse de sublimation de l'iode :

$$\frac{d \ln v}{dT} = \frac{10277}{T^2} - \frac{276, \tilde{5}}{T}.$$

Évaporation de la nitrobenzine :

$$\frac{d \ln v}{dT} = \frac{80894}{T^2} - \frac{209,5}{T}.$$

CHIMIE PHYSIQUE. — Vitesse de réaction dans les hydrogénations catalytiques en présence de noir de platine. Note de M. G. VAVON, présentée par M. A. Haller.

Dans les études des hydrogénations catalytiques en présence de noir de platine, j'ai montré que certains composés organiques, susceptibles de fixer plusieurs molécules d'hydrogène, donnent lieu à une réaction en plusieurs temps, au cours de laquelle se forment les produits intermédiaires entre le corps mis en œuvre et le corps saturé correspondant. Tel est le cas pour le limonène, la carvone, la benzylidène-acétone, l'oxyde de mésityle, la phorone (1).

La vitesse d'absorption de l'hydrogène dans ces réactions présente, pour un même corps, une allure très variable selon les conditions expérimentales, en particulier selon la quantité et la qualité du catalyseur employé. C'est ce point que je développerai dans la présente Note.

Les expériences ont porté surtout sur le limonène.

L'hydrogénation catalytique du limonène C<sup>10</sup>H<sup>16</sup> conduit d'abord au carvomenthène C<sup>10</sup>H<sup>18</sup>, puis au menthane C<sup>10</sup>H<sup>20</sup>. La mesure du pouvoir rotatoire du liquide permet de mettre aisément en évidence ces deux phases successives de la réaction (<sup>2</sup>).

Si l'on emploie un noir de platine très actif et en quantité suffisante, la vitesse de réaction reste sensiblement constante pendant toute la durée de l'opération. C'est à peine si l'on peut noter un léger ralentissement pendant la seconde moitié de l'expérience. Lorsqu'on diminue la quantité de platine, ce ralentissement s'accentue de plus en plus et l'étude de la vitesse d'hydrogénation permet alors de mettre nettement en évidence l'existence de deux phases dans la réduction.

Voici, à titre d'exemple, deux expériences faites sur 35<sup>5</sup> de limonène, agité dans les mêmes conditions, mais avec des quantités différentes d'un même échantillon de noir de platine.

Première expérience. - Platine 65.

Volumes absorbés (en litres).	Temps (en minutes).	Temps (en minutes) pour absorber 1 <sup>1</sup> .
I	 $3\frac{1}{2}$	3 4
2	 6 🖁	$3\frac{1}{4}$
3	 10	3 1
4	13 <del>1</del>	3 1
5	$16\frac{1}{2}$	3 1
6	 20	3 1
7	24	4
	 28	4
9	$\mathbf{3_2}$	
19		4
11	40	4
12	4 <del>7</del>	#
12,2	100	7
	 	the second second

<sup>(1)</sup> VAYON, Comptes rendus, t. 152, p. 1675; t. 153, p. 68; t. 154, p. 1705.

<sup>(2)</sup> VAYON, Comptes rendus, t. 152, p. 1675.

Deuxième expérience. - Platine 25.

Volumes absorbés (en litres).	Temps (en minutes).	Temps (en minutes) pour absorber 11.
1	6 \frac{1}{2} \fra	6 1/2 6 6 6 1/2 1/2 1/2 1/2 1/2 1/2 1/2 1/2 1/2 1/2
12	170	5o

Dans cette seconde expérience, on voit que la vitesse est notablement plus faible pendant la seconde phase que pendant la première. D'autre part, si à la fin de la réaction on ajoute une nouvelle quantité de limonène, l'absorption reprend une vitesse à peine inférieure à celle du début. Il semble donc que le catalyseur, fatigué par un travail trop grand, n'accomplisse que péniblement certaines hydrogénations difficiles, alors qu'il est encore susceptible de provoquer des réactions plus faciles.

L'activité du noir de platine diminue peu à peu au cours des différentes expériences où il entre en jeu. On a donc ainsi un moyen de rendre le catalyseur moins actif. Mais, à cet effet, on peut aussi le porter à des températures élevées; ses affinités diminuent d'autant plus que la température est plus grande et la durée de chauffe plus longue. Pratiquement, il convient de le chauffer entre 300° et 500°: au-dessous de 300°, l'activité ne s'affaiblit pas ou, du moins, ne s'affaiblit que très lentement; au-dessus de 500°, le noir se transforme en mousse tout à fait inactive.

Voici les résultats obtenus dans une expérience effectuée sur 35<sup>g</sup> de limonène en présence de 6<sup>g</sup> du noir de platine de l'échantillon précédent, maintenu au préalable aux environs de 430° pendant 2 heures :

Volumes absorbés (en litres).	Temps (en minutes).	Temps (en minutes) pour absorber 11.
(en mires).	Temps (en minates).	pour absorber 1:
2	8 <del>i</del>	8 ½ 8 ½
3	25	8 2
5	33	8
	41 51	8
6	69	10 36
6,5	99	6o
7		

Tandis que la vitesse reste à peu près constante pendant la fixation de la première molécule d'hydrogène, on voit que cette vitesse diminue brusquement après le sixième litre; après le septième litre elle est à peine sensible. A ce moment, j'ai ajouté 35<sup>g</sup> de limonène; l'absorption a immédiatement recommencé à raison de 1<sup>1</sup> par 11 minutes. Ce platine, à peu près incapable de provoquer l'hydrogénation de la double liaison du noyau, peut donc néanmoins effectuer aisément celle de la double liaison extérieure.

On a ainsi dans l'élévation de température un moyen commode de diminuer l'activité du platine.

L'étude de l'hydrogénation de la carvone et de la benzylidène-acétone m'a conduit à de semblables résultats.

Des faits précédents se dégagent les conclusions suivantes :

1° La courbe des vitesses dans les hydrogénations des corps susceptibles de fixer plusieurs molécules d'hydrogène présente une allure très variable suivant la quantité et la qualité du catalyseur;

2° En chauffant le noir de platine à des températures convenables, on peut diminuer son activité, le rendre inapte à effectuer des hydrogénations difficiles, alors qu'il peut encore aisément catalyser des hydrogénations plus faciles.

CHIMIE MINÉRALE. — Nouvelles recherches sur les points de transformation et la structure des aciers nickel-chrome. Note de M. Léon Guillet, présentée par M. H. Le Chatelier.

Dans une Note récente ('), j'ai exposé les premiers résultats des recherches que j'ai entreprises sur le rôle du chrome dans les aciers nickel-chrome.

Les nouveaux essais que j'ai l'honneur de communiquer à l'Académie ont mis en vue l'influence d'une teneur croissante en chrome sur les points de transformation d'alliages à teneurs sensiblement constantes en carbone et en nickel.

Le Tableau suivant résume quelques-uns des résultats obtenus en opérant dans les conditions indiquées dans ma précédente Note. Les essais mécaniques et la structure ont été déterminés sur le métal ayant subi le même cycle de température que l'échantillon utilisé pour l'étude thermique.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 156, 1913, p. 1774.

## Première série à 2 pour 100 de nickel.

Compo	dition o	himique.	de tranformation.			Propriétés	mécaniques.
C.	Ni.	Cr.	A l'échauf- fement.	Au refroidissement.	Structure.	Résilience.	Dureté à la bille.
0,15	2,13	0,06	670	64o	- perlite	19,5	131
.0,16	2,05	0,90	705	615	perlite	17,5	т55
0,26	2,20	1,00	700	590	perlite compacte	6,3	270
0,15	2,04	1,99	715	43o	perlite déliée	6,8	271
0,23	2,36	3,00	715	35o	martensite	4,9	524
0,22	2,19	4,84	<b>73</b> 0	240	martensite	3,1	<b>522</b>
0,24	2,20	5, 29	720	230	martensite se colorant	4	545
0,19	2,52	7,17	715	210	carbure	4,6	527
0,34	1,9	10,25	720	invisible	carbure	3, 1	579

## Deuxième série à 4 pour 100 de nickel.

Compo	sition chimique.		Points de t	ransformation.	n. Propriétés méc		caniques.
ċ.	Ni.	Cr.	A l'échauf- fement.	Au refroidis- sement.	Structure.	Résilience.	Dureté à la bille.
0,07	3,89	o	655-725	630-550	perlite	22,5	118
0,16	4,28	0,95	700	425	perlite + martensite	6,8	294
0,13	4,24	1,90	700	36o	martensite	$_{7},_{5}$	354
					+ un peu de ferrite		
0,15	4,30	3,05	705	250	martensite	3,1	442
.0,18	3,88	5,85	715	230	martensite+carbure	5	470
ο, τ8	4,01	8,26	715	vers 200	carbure	3, 7	500
0,27	4,17	13,87	715	invisible	carbure	3, 7	500

Les conclusions qu'on peut tirer de ces résultats se résument aisément :

1º L'action du chrome sur le point de transformation au refroidissement n'est pas proportionnelle à la teneur en cet élément. A partir d'une certaine quantité variable avec le pourcentage en nickel, mais comprise entre 3 et 5 pour 100, le chrome a une influence très faible, d'autant plus que la méthode thermique que j'ai utilisée ne permet pas de bien mettre en vue les points de transformation situés très bas. Pour les aciers les plus chromés, les essais seront repris par la méthode dilatométrique.

Il est à noter de plus que lorsque la teneur en nickel est faible (1<sup>re</sup> série), le chrome ajouté en faible quantité (Cr\(\sigma\) 100) agit de façon beaucoup plus lente que si la teneur en nickel est plus élevée (2<sup>e</sup> série). Ceci a été contrôlé par l'examen d'un certain nombre d'alliages.

2º On voit donc que les aciers nickel-chrome observés se classent en trois

catégories: ceux dont le point de transformation au refroidissement est peu différent du point de transformation à l'échauffement (écart de 100° à 125°); ceux pour lesquels cet écart croît proportionnellement à la teneur en chrome pour atteindre une valeur allant jusqu'à 500° et enfin une troisième catégorie d'alliages qui présentent tous à peu près cet écart et dans lesquels l'influence du chrome est peu sensible. La première classe disparaît lorsque la teneur en nickel est assez élevée pour produire elle-même un abaissement important du point de transformation.

3º Il y a une corrélation étroite entre la structure et cette classification: la structure perlitique correspond aux aciers de la première classe; les aciers renfermant de la martensite constituent la seconde, tandis que les aciers contenant du carbure et dans lesquels par conséquent tout le chrome n'est pas en solution forment la troisième.

Ce sont les aciers martensitiques qui intéressent l'industrie en tant qu'aciers trempant à l'air. Les aciers à carbure présentent une inattaquabilité relative à l'ammoniaque et l'acide azotique qui est très remarquable. Il est fort probable que dans ces aciers à carbure le fond de la préparation est formé de martensite.

4º La structure martensitique commence à se produire lorsque le point de transformation au refroidissement est situé aux environs de 350°.

La métallographie microscopique jette donc une clarté toute spéciale sur la relation qui existe entre les propriétés et la position des points de transformation dans les aciers nickel-chrome.

MÉTALLURGIE. — Densité de quelques métaux à l'état liquide. Note de MM. PAUL PASCAL et A. JOUNIAUX, présentée par M. H. Le Chatelier.

Les renseignements que nous possédons sur la densité des métaux fondus sont assez peu nombreux et quelquefois contradictoires, souvent même la température à laquelle la détermination a été faite n'a pas été précisée le moins du monde. Il nous a paru désirable de reprendre systématiquement cette étude qui peut intéresser le métallurgiste à divers points de vue.

Après de nombreux essais, nous avons adopté le procédé suivant, qui donne toutes satisfactions jusqu'à la température de 1300°:

Dans le métal fondu est plongé un ballon de quartz lesté d'environ 4<sup>em</sup> de diamètre, tenu par son col effilé de 25<sup>em</sup> et de 4<sup>mm</sup> de diamètre extérieur. Ce col est fixé à angle droit à l'extrémité du ffeau d'une balance spéciale, sensible au décigramme, et montée de façon que le centre de poussée et le point d'attache de la tare soient situés symé-

triquement. Le métal (2kg environ) est fondu dans un four Méker soufsié, muni d'un couvercle démontable et traversé par un courant de gaz inerte pendant les mesures; sa température est donnée par un pyromètre dont la pince sert d'agitateur.

Nous avons ainsi pu faire déjà une centaine de déterminations très concordantes, et nous croyons pouvoir affrmer que l'erreur sur la densité des métaux usuels n'atteint pas, toutes corrections faites, une unité de deuxième ordre décimal.

Pour résumer nos expériences, nous donnerons d'abord les masses spécifiques des métaux liquides (') à leur point de fusion, qui sont :

```
      Étain...
      6,98 (232°)
      Antimoine...
      6,55 (631°)

      Plomb...
      10,875 (327°)
      Aluminium...
      2,41 (658°)

      Zinc....
      6,92 (418°)
      Guivre.....
      8,40 (1083°)
```

Quant à la dilatation thermique de ces métaux fondus, on peut la représenter très exactement à l'aide des formules suivantes, qui en donnent le volume spécifique o à la température t:

$$\begin{array}{c} \text{Étain} \\ (\text{de } 232^{\circ} \text{ à } 988^{\circ}) \end{array} \end{array} \} \ \, \varphi = \frac{1}{6,98} \big[ 1 + 126.10^{-6} (t - 232) - 171 \ \, 10^{-9} (t - 232)^2 + 146.10^{-12} (t - 232)^3 \big] \\ \text{Plomb} \\ (\text{de } 327^{\circ} \text{ à } 969^{\circ}) \end{array} \} \ \, \varphi = \frac{1}{10,875} \big[ 1 + 35.10^{-6} (t - 327) + 93.10^{-9} (t - 327)^2 \big] \\ \text{Zinc} \\ (\text{de } 418^{\circ} \text{ à } 918^{\circ}) \end{array} \} \ \, \varphi = \frac{1}{6,92} \big[ 1 + 217.10^{-6} (t - 418) - 198.10^{-9} (t - 418)^2 \big] \\ \text{Antimoine} \\ (\text{de } 631^{\circ} \text{ à } 1074^{\circ}) \end{array} \} \ \, \varphi = \frac{1}{6,55} \big[ 1 + 41.10^{-6} (t - 631) + 120.10^{-9} (t - 631)^2 \big] \\ \text{Aluminium} \\ (\text{de } 658^{\circ} \text{ à } 1000^{\circ}) \end{array} \} \ \, \varphi = \frac{1}{2,41} \big[ 1 + 142.10^{-6} (t - 658) \big] \\ \text{Cuivre} \\ (\text{de } 1083^{\circ} \text{ à } 1295^{\circ}) \end{array} \} \ \, \varphi = \frac{1}{8,40} \big[ 1 + 62.10^{-6} (t - 1083) - 560.10^{-9} (t - 1083)^2 + 5600.10^{-12} (t - 1083)^3 \big]$$

On peut illustrer ces formules en donnant quelques valeurs des densités:

nagalisas (n. 1965). Singalisas (n. 1965).			600°.	800°.	1000°.	1200°.
Étain		6,86	6,77	6,69	6,56	» .
Plomb	10,875	10,85	10,71	10,49	10,15	n
Zinc	6,92	»	5,81	6,57	»	»
Antimoine	6,55	. »	n	6;48	$6,36^{-1}$	, »
Aluminium	2,41	»	<b>»</b>	2,36	2,29	- m
Cuivre	8,40	- <b>))</b>	»	))	))	8,32

<sup>(1)</sup> Métaux purs à 0,1 pour 100 près, sauf l'aluminium qui contient environ 0,6 pour 100 d'impuretés.

Il est important de signaler que la courbe des volumes spécifiques de l'étain possède un point d'inflexion très marqué vers 620°, qui provient d'un accroissement très rapide de la dilatation aux hautes températures. Cette particularité fait penser aux courbes analogues que donne l'étude des substances présentant l'allotropie dynamique, et nous poursuivons nos expériences pour savoir si l'étain ne fournirait pas un nouvel exemple de ce phénomène après avoir passé aux basses températures par une grande variété de formes, comme il arrive pour le soufre, par exemple.

On peut remarquer encore qu'il y a une certaine analogie de forme entre les courbes de dilatation d'un même métal à l'état solide et à l'état liquide; on peut même ajouter qu'un métal très dilatable sous un état l'est aussi sous l'autre. C'est à cette simple remarque purement qualitative que paraît devoir se réduire la loi énoncée par Omodei et Vincentini, qui, supposant les coefficients de dilatation indépendants de la température, admettaient qu'il existait un rapport constant, indépendant du métal, entre ces coefficients, avant et après la fusion.

Nos expériences ne sont pas encore assez avancées pour qu'on puisse en déduire la variation de volume qui accompagne le changement d'état. Tout fait prévoir qu'elle est assez faible (1 à 2 pour 100 environ); nous préciserons quand nous aurons terminé l'étude densimétrique du bismuth et des fontes.

MINÉRALOGIE. — Les zéolites du rio do Peixe (Brésil). Note de M. Alberto Betim Paes Leme, présentée par M. A. Lacroix.

L'ouverture de tranchées d'un chemin de fer au Parana (Brésil) a fait découvrir un gisement de zéolites, remarquable par l'abondance et la beauté de ses échantillons. J'ai étudié une collection de ces minéraux, envoyée au Muséum national d'Histoire naturelle par M. Lombard.

Le rio do Peixe (rivière du Poisson) est un affluent de l'Ivahy, qui se jette dans le Parana, dont les eaux vont former, avec le Paraguay, le rio de la Plata. Le Peixe, ainsi que l'Ivahy, coule dans l'État du Parana, au sud du Brésil.

Les zéolites du *rio do Peixe* se présentent dans les cavités et les géodes d'un basalte à grain fin, très altéré, riche en limonite et en delessite. Cette lave forme des coulées intercalées dans le permo-carbonifère et dans des assises de grès rouge attribuées au Trias.

Je décrirai brièvement les différentes espèces qu'il m'a été donné d'examiner; pour chacune d'entre elles j'ai recherché, à l'aide du spectrographe, les substances qu'elles peuvent renfermer en minime quantité:

La stilibite se présente généralement en grandes gerbes souvent aplaties suivant le clivage gondolé  $g^1$ . Parfois elle est disposée en beaux éventails et en petits cristaux implantés directement sur les parois des cavités du basalte. Les cristaux sont toujours aplatis suivant  $g^1$  et disposés d'une manière confuse. Ils sont limpides, légèrement brunâtres. La déshydratation les rênd blanc laiteux et semble commencer à l'extrémité des gerbes. Le spectrographe y indique des traces de sodium; pas de rubidium, de cæsium, de baryum, ni de strontium.

La heulandite se montre généralement en cristaux nets et nacrés;  $g^1$  (010), p (001), m (110),  $a^1$  (101) et  $o^1$  (101). Dans l'un des échantillons, les cristaux sont bruns et minuscules. L'examen spectrographique révèle la présence d'une certaine quantité de

Mg et de Fe, ainsi que de très faibles traces de Mn, Ti et Na.

La mésolite se présente en fines aiguilles, souvent très nettes, parfois très limpides, terminées par les pointements habituels. Ces aiguilles sont implantées sur toutes les autres zéolites; elles supportent parfois des rhomboèdres de calcite.

L'apophyllite se montre surtout en cristaux aplatis, suivant p, ayant tantôt les faces m faiblement développées et le dièdre  $a^1$  allongé, tantôt les faces m dominantes, portant les deux directions habituelles de stries.

Il existe aussi de fort beaux cristaux limpides de la forme a1, allongés parallè-

lement à l'axe vertical, suivant lequel ils mesurent plusieurs centimètres.

Les cristaux aplatis sont parfois d'un blanc laiteux et opaque. Sur une lame taillée, parallèlement à p, on voit de fines aiguilles blanches de mésolite disposées normalement aux arêtes; ce sont elles qui déterminent l'opacité de l'apophyllite. J'ai aussi constaté à l'œil nu, à travers un échantillon de stilbite, des aiguilles identiques qui paraissent être également constituées par la mésolite. L'examen spectrographique a révélé la présence de Na et de K.

La laumontite, facilement reconnaissable à son état de semi-déshydratation, qui la rend blanche et poussiéreuse, affecte des formes fibro-radiales ou simplement

fibreuses, rappelant alors un peu les gerbes de stilbite.

Enfin, la chabasie se présente, tantôt en petits rhomboèdres d'un blanc laiteux, tantôt en beaux cristaux associés à de la calcite.

L'examen rapide de cette collection démontre nettement un certain ordre dans la succession des diverses zéolites; cependant cet ordre de succession n'est pas rigide, du moins pour toutes les espèces. Ainsi la heulandite et la stilbite sont généralement les premières formées, mais la stilbite précède parfois la heulandite. La laumontite peut être aussi plus ancienne que la stilbite et que la heulandite. La formation de l'apophyllite constitue une étape incontestablement plus récente. Enfin, la mésolite, dont les fines aiguilles sont implantées sur toutes les zéolites précédentes,

forme la dernière phase de cristallisation; mais on a vu plus haut que sa cristallisation est parfois contemporaine de celle de l'apophyllite.

Pour la chabasie, il n'existe que deux points de repère: dans l'un elle se trouve implantée sur du quartz améthyste; dans l'autre elle est associée à de la calcite, de la dolomite et de la heulandite; elle est plus ancienne que les carbonates et plus récente que la heulandite. Quant à la calcite, elle a continué à cristalliser après toute la série des zéolites.

Donc l'alumine, présente à la première étape de cristallisation, disparaît dans la deuxième, caractérisée par de l'apophyllite. Il est possible que sa présence dans la dernière étape (mésolite) soit due à une simple remise en mouvement. Il m'a semblé en effet que la mésolite était peut-être une sorte de produit de décomposition dans l'apophyllite et dans la stilbite.

Le fait que tous les éléments des minéraux sont parmi ceux qui dominent dans le basalte, ainsi que l'état de profonde décomposition de celui-ci, porte à considérer les eaux météoriques comme ayant été le principal agent de la genèse des zéolites étudiées dans cette Note.

Je dois cependant signaler la présence d'asphalte imprégnant les différents minéraux de l'un des échantillons. Son origine en certains points permet de se demander si les phénomènes hydro-thermaux n'ont pas joué quelque rôle dans la production des minéraux du rio do Peixe. Il semble impossible de trancher cette question d'une manière définitive autrement que sur le terrain.

BOTANIQUE. — Sur la descendance des Haricots ayant présenté des cas de xénie Note de M. Jean Daniel, présentée par M. Gaston Bonnier.

Dans une Note précédente (¹), j'ai étudié un cas de xénie (c'est-à-dire d'influence de l'embryon sur les téguments de la graine) chez le Haricot d'Espagne fécondé par le Haricot noir de Belgique. Les graines étaient d'un noir brillant comme celles du père, mais elles avaient conservé la forme et la taille de celles de la mère. A la génération F₁, elles donnèrent chacune une plante ayant tous les caractères de la mère et qui, autofécondées, fournirent de nombreuses graines. Je supposai qu'il s'agissait d'un hybride unilatéral mendélien et je semai toutes les graines pour étudier la génération F₂.

<sup>(1)</sup> JEAN DANIEL, Sur un cas de xénie chez le Haricot (Comptes rendus, rer juillet 1912).

J'ai indiqué que tous les cotylédons restèrent hypogés (caractère maternel), mais les teintes de l'appareil végétatif aérien me semblèrent rappeler tantôt celles du père, tantôt celles de la mère. Les proportions de ces plantes n'offraient d'ailleurs aucun rapport avec la loi de Mendel.

Plus tard, ces Haricots furent tous à rames, comme la mère; les fleurs présentèrent cette fois trois types: certains pieds avaient des fleurs rouges entièrement comme la mère; d'autres, des fleurs à étendard rouge et à ailes et carènes blanches ou tachetées de points rouges; enfin les derniers portaient des fleurs blanc sale.

Les premiers fournirent des graines panachées de violet plus ou moins foncé; les seconds, des graines panachées de brun plus ou moins foncé également; enfin les troisièmes, des grains blancs, dans des proportions sans rapport avec la formule mendélienne.

Je pratiquai l'autofécondation sur un pied de chaque type et j'en semai les graines au début de mai 1913. Le premier (panaché violet) a donné une proportion de quatre types maternels pour un à fleurs et graines blanches. Le deuxième lot (panaché brun) a donné des fleurs panachées et des graines panachées, soit de violet, soit de brun, dans la proportion de 2 à 3. Enfin le troisième lot (graines blanches) a donné des graines et des fleurs panachées avec des fleurs et des graines blanches dans la proportion de 0,5. Ainsi, à la génération F<sub>3</sub>, il n'y avait dans la descendance de l'hybride aucun caractère paternel apparent; la variation se continuait à la façon de la génération F<sub>2</sub>, sans proportions fixes entre les types des diverses catégories.

En 1912, à la suite de nouvelles hybridations entre le Haricot d'Espagne et le noir de Belgique, je récoltai des graines d'un noir brillant et aussi des graines couleur chocolat et des graines couleur café au lait, ce qui montrait bien que l'influence paternelle pouvait être complète ou plus ou moins prononcée.

Je semai cinq graines de chacun de ces types à des distances assez éloignées, de façon à pouvoir prévenir plus facilement des croisements. J'obtins encore de bonnes germinations hypogées dans chaque lot, mais au lieu de donner, comme dans le cas précédent, des plantes toutes semblables, je constatai des différences dans les fleurs et dans les graines.

Les cinq descendants des graines d'un noir brillant étaient à fleurs rouges comme la mère, mais deux d'entre eux donnèrent des graines d'un noir brillant dans toutes leurs gousses; les trois autres portèrent des graines panachées de noir et de violet, plus ou moins foncé suivant les pieds.

Les cinq pieds provenant des graines couleur chocolat portèrent tous

des fleurs panachées à étendard rouge et autres pétales blancs; les graines de deux pieds étaient d'une teinte chocolat foncé avec tendance légère à se marbrer; un autre portait des graines d'une teinte chocolat clair; enfin les deux derniers avaient des graines panachées de brun clair sur fond couleur bois.

Les graines couleur café au lait donnèrent quatre pieds à fleurs panachées comme les précédentes et un à fleurs blanches.

Celui-ci portait des grains blancs; trois des autres avaient des graines à teinte passant du chocolat foncé au café au lait suivant les pieds et le dernier était couleur chocolat presque noir.

J'ai autofécondé ces diverses formes et je me propose de continuer quelques années encore ces recherches afin de voir si, par sélection, il est possible de fixer des races de *Phaseolus multiflorus* à grains noirs, chocolat, café au lait ou blancs, comme c'est probable puisqu'il en existe déjà une race à grains blancs.

De ces recherches on peut conclure que, chez les Haricots sur lesquels j'ai expérimenté:

1° Les phénomènes de xénie varient comme intensité suivant les hybridations réalisées, l'influence paternelle sur les teintes des graines hybrides pouvant être totale ou mitigée;

2º Les hybrides entre le *Phaseolus multiflorus* et le Haricot noir de Belgique ne se conforment en aucune façon à la loi de Mendel quant à l'hérédité des caractères parentaux;

3º Des croisements, qu'on serait tenté de croire absolument identiques, donnent des résultats fort différents suivant les cas et les années. Un tel résultat ne peut que mettre l'expérimentateur en garde contre les généralisations prématurées.

BOTANIQUE. — Essais d'immunisation de la Rose trémière contre la maladie de la Rouille (Puccinia Malvacearum Mont.). Note de MM. JAKOB ERIKSSON et CARL HAMMARLUND, présentée par M. Gaston Bonnier.

Par des études assez étendues sur la nature et le développement de la Rouille de la Rose trémière (*Puccinia Malvacearum* Mont.), poursuivies pendant les années 1899 à 1911 au champ d'expériences près de Stockholm et publiées en 1911, il résulte entre autres choses ce qui suit :

La propagation de la maladie d'une localité à une autre a lieu, lorsqu'il

s'agit de distances considérables, essentiellement à l'aide de graines malades ou de pieds provenant de telles graines. Dans les graines malades et dans les bourgeons de plantes issues de telles graines, le champignon hiverne sous une autre forme plasmique. Il vit dans le protoplasma des cellules de la plante hospitalière et, mêlé à lui, il constitue une sorte de symbiose. C'est ce qui est appelé mycoplasma.

Le champignon ne sort de l'état plasmique pour entrer dans l'état mycélien que peu avant l'apparition des pustules primaires. C'est là ce qu'il faut considérer comme le stade primaire de la maladie, à la différence du stade secondaire, qui apparaît ensuite, quelques semaines plus tard. L'origine de l'éruption primaire est à chercher dans une source interne de maladie, tandis que l'origine de l'éruption secondaire est à chercher dans des germes contagieux, provenant du dehors.

Ces résultats nous ont amené à la question suivante : Serait-il possible que des substances fungicides, données au sol où poussent les plantes malades, pussent influer sur le germe interne de maladie au point de le tuer ou au moins de l'affaiblir?

Dans ce but, nous avons installé en 1912 et 1913, au champ d'expériences nommé tout à l'heure, quelques essais de culture, dont nous allons donner brièvement les résultats principaux.

Les essais furent exécutés dans des cylindres de zinc, au nombre de 10 en 1912 et de 8 en 1913. Ces cylindres, de 3<sup>m</sup> de profondeur et de 0<sup>m</sup>,62 de diamètre, étaient enfouis dans le sol du jardin expérimental.

A. Essais de 1912. — Dans 10 cylindres furent transplantés, le 3 mai, 40 pieds de Rose trémière, 4 plantes dans chaque cylindre. Les pieds étaient d'une lignée fortement infestée (Rose de Chatel). Les graines avaient été semées dans l'été de 1911. Les plantes, restées saines jusque vers le 15 août, furent, à partir du milieu de septembre, gravement attaquées par la Rouille. On les laissa hiverner en plein champ, couvertes d'une couche de feuilles et de rameaux.

Durant les 20 premiers jours, les plantes furent arrosées, au besoin, avec de l'eau pure. Le 23 mai, l'arrosage des cylindres, avec une solution de sulfate de cuivre à 1 pour 100, commença. Dans ces cylindres, la proportion du sel toxique fut augmentée successivement, jusqu'à 10 pour 100 dans certains cylindres.

Le 26 juin, c'est-à-dire après 16 jours, les premières pustules de la rouille apparurent, bien que peu nombreuses, dans huit cylindres. Dès ce moment, toutes les feuilles des 40 plantes furent examinées scrupuleusement, et le degré de maladie de chaque feuille fut fixé de la manière suivante : o = absence de pustules, 1 = 10 pustules tout au plus, 2 = jusqu'à 25 pustules, 3 = jusqu'à 100 pustules et 4 = plus de roo pustules. En même temps, toutes les feuilles furent marquées par des points rouges de peinture à l'huile pour être reconnues aux examens suivants.

Série I:

En comparant, dans le cours de l'été et de l'automne, les plantes de ces cylindres, on trouva une différence évidente entre les plantes arrosées avec de l'eau et celles arrosées avec la solution fungicide. Sur les premières, le degré de la Rouille s'élevait au début  $\left(\frac{26}{6}-\frac{15}{4}\right)$  lentement, puis  $\left(\frac{15}{7}-\frac{27}{7}\right)$  fortement, gagnant sur un grand nombre des feuilles le troisième ou quatrième degré de maladie. Dans les cylindres, traités avec la solution toxique, au contraire, le degré de l'intensité de Rouille diminuait, au début fortement et ensuite plus lentement. Aucune nouvelle pustule n'apparaissait et les anciens sores morts se montraient entourés de cercles ronds noirs, indiquant la mort du tissu mycélifère environnant.

B. Essais de 1913. — Dans 8 cylindres furent repiques; le 2 mai, 32 pieds de la même lignée de Rose trémière, 4 plantes dans chaque cylindre. Les plantes restèrent indemnes jusqu'au 24 mai. Ge jour-là, un très petit nombre de sores furent découverts sur les feuilles de trois plantes. L'arrosage avec une solution fungicide commença le 4 juin. Deux cylindres furent arrosés avec de l'eau pure, deux avec une solution toxique à 1 pour 100, deux avec une telle solution à 1 pour 100 au début, à 2 pour 100 ensuite, et 3 pour 100 à la fin, deux avec une telle solution à 1 pour 100 au début, à 2 pour 100, puis à 4 pour 100 ensuite et à 5 pour 100 à la fin.

Série II:

Essais d'immunisation exécutés en 1913 (la période critique du 27 juin au 25 juillet).

		Eau pur ndres, 8		s.	2 cyline	ires, 8	plantes.	2 cy	lindres	s, 8 plant	es.	Sulf. de 2 cyli				00)
		bre de f						No				Non	– obre de	-		
Jour d'obser-	in- demnes.	rouillée	s du de	i 🚓	n	ouillées	du degré	~ in-		llées du	degré	in the same	rouill	lées d	u deg	<sub>3</sub> ré
vation. 6			20		nes. 1	. 2. 5 - 4	3. 4.			2. 3.	4.	demnes.	1.	2.	3.	4.
4 juill.	2.	5 3	21	6	15 ·	7 »-	, n , n	3.79	11.16 -	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1		12* 17	10	2	3	<b>»</b>
25 juill.	12 1	6 8	24	12	44° = 9	) · · »	)) · · · · ))	53 ·	26	מ מ	<i>"</i>	5 <sub>7</sub>	ີ 25	» 3	»	<i>)</i>
		_		والمستعددا	34 <u>8 1</u>	Garan 👢	. : 11 of 11	4 - 1	ulliya)	Pr. 12 2		en "Hite		Ü	"	))

Quatre jours plus tard, le 29 juillet, un changement très notable fut constaté. Les plantes de tous les cylindres se montraient attaquées de la Rouille au suprême degré. et elles restaient dans cet état jusqu'à la sin de la culture.

Ces résultats mettent en évidence qu'on peut, par l'introduction d'un liquide fungicide dans les racines de la plante nourricière, arrêter ou du moins affaiblir la vitalité du champignon, vivant à l'état latent dans l'intérieur de la plante (').

Nous entrevoyons dans ces résultats la perspective d'un nouvel ordre de

<sup>(1)</sup> Comp. L. Blaninghen, Sur la transmission héréditaire de la Rouille chez la Rose trémière (Althæa rosea) (Comptes rendus, t. 157, 11913, p. 1536).

mesures à recommander pour combattre les maladies des plantes cultivées. Pourtant il est évident que l'idée d'immunisation n'est pas encore prête à être introduite dans la pratique, car la possibilité de l'immunisation est constatée seulement à une certaine époque de développement du champignon parasitaire. Il faut encore trouver une méthode de suppression du parasite dans sa dernière phase de développement, dès la fin de juillet dans le cas actuel, après l'apparition dominante de la seconde forme de spores, qui germent et infestent la plante au moyen de sporidies.

Il nous faut encore deux à trois ans pour l'achèvement de ces études.

aj vildsie lavar ac

that this allonges a sommet singula

BOTANIQUE. — Le genre Tanulepis à Madagascar. Note de M. P. Choux,

Les trois genres Camptocarpus, Symphytonema et Tanulepis, spéciaux aux îles madécasses et bien caractérisés parmi les Asclépiadacées-Périplocées par leurs filaments coronaires soudés à la base en forme d'anneau, présentent entre eux des liens de parente très étroits, à tel point que nous estimons devoir identifier le genre Symphytonema avec le genre Tanulepis et faire rentrer dans ce dernier deux espèces classées autrefois parmi les Camptocarpus.

Decaisne (¹), qui crea le genre Camptocarpus, décrivit quatre espèces, une provenant de la Réunion, les trois autres récoltées à Madagascar; et, pour leur auteur, ces lianés se caractérisaient par la présence d'une couronne à cinq lobes soudés à "la base en formé de tube et bifides au sommet. Il est vrai que Décaisne s'est contenté de donner les caractères génériques et n'a décrit particulièrement les fleurs d'aucune de ses espèces; de plus, il déclare lui-même n'avoir pu observer d'une façon précise celles du Camptocarpus linearis, qu'il n'a pu voir complètement développées.

D'autre part, en 1895, M.R. Schlechter (2) créait pour une liane récoltée à Madagascar, aux environs de Fort-Dauphin, et qu'il appelait Symphytonema madagascariense, le genre Symphytonema, qui se différenciait du genre Camptocarpus par sès lobes coronaires non bissdes au sommet.

<sup>(1)</sup> Decaisne, Asclepiadece (Prodr. DC., VIII, p. 493).

<sup>(2)</sup> R. Schlechter, Two new Genera of Asclepiadea (The Journal of Botany, t. XXXIII, 1895, p. 321, Tab. 352).

Or, si MM. Costantin et Gallaud (1) ont pu constater, en opérant leur revision des Périplocées de l'herbier du Muséum, que le Camptocarpus mauritianus Dene possède effectivement une couronne à lobes bifides au sommet et si MM. Jumelle et Perrier de la Bâthie (2) ont fait la même constatation pour le Camptocarpus Bojeri Jum. et Perr. (vraisemblablement identique au Camptocarpus Bojerianus Dene), il n'en est pas de même, en revanche, pour le Camptocarpus crassifolius Dene. MM. Costantin et Gallaud déclarent que, dans cette espèce, la couronne se termine en haut par de larges dents à pointes obtuses, au nombre de cinq; ce Camptocarpus devrait, par conséquent, rentrer plutôt dans le genre Symphytonema.

La même synonymie devrait être également établie pour le Camptocarpus linearis Done, dont les fleurs n'ont jamais, à notre connaissance, été décrites mais qui, comme nous avons pu l'observer sur des spécimens récoltés par M. Perrier de la Bâthie sur les dunes des environs de Tuléar, possède une couronne formée de cinq filaments allongés à sommet simple.

Nous croyons, toutefois, devoir appliquer à ces plantes ainsi qu'à une liane du mont Tsaratanana, qui nous a paru nouvelle, un autre terme générique, celui de Tanulepis. Ce genre Tanulepis, créé en 1879 par Balfour (3) pour une Périplocée de l'île Rodrigue ne nous paraît, en effet, offrir aucun caractère qui permette de le séparer du genre Symphytonema, car dans l'un et l'autre on retrouve le même calice de petite taille, avec cinq glandes à la base, la même corolle profondément lobée, et surtout la même couronne avec ses cinq pièces soudées à la base en anneau et simples au sommet. Aussi croyons-nous qu'il y a identité entre les deux genres; et, le terme de Tanulepis étant le plus ancien, nous estimons devoir l'appliquer au Symphytonema madagascariense Schltr. ainsi qu'à notre liane du mont Tsaratanana, et aux Camptocarpus crassi folius Dene et linearis Dene.

D'ailleurs, le caractère qui sépare les *Camptocarpus* des *Tanulepis* n'est pas toujours absolu. En effet, si les cinq dents qui surmontent la couronne du *Tanulepis crassifolia* sont bien dans certains cas obtuses au sommet,

<sup>(1)</sup> Costantin et Gallaud, Revision des Asclépiadacées de Madagascar (Ann. d. Sc. nat. Bot., 9° série, t. VI, 1907, p. 351).

<sup>(2)</sup> H. Jumelle et H. Perrier de la Bathie, Notes biologiques sur la végétation du nord-ouest de Madagascar, les Asclépiadées (Ann. du Mus. colonial de Marseille, 16e année, 2e série, t. VI, 1908, p. 183).

<sup>(3)</sup> BAYLEY BALFOUR, Transit of Venus Expeditions, 1874-1875: Collections from Rodriguez, Botany [Phil. Trans. of the royal Soc. of London, 168 (extra Vol.), 1879, p. 302-387].

comme le mentionnent MM. Costantin et Gallaud, il arrive parfois que dans une même fleur le sommet en soit très légèrement bifurqué. Mais précisément, en raison même de ce caractère, le Tanulepis crassifolia représente un excellent type de transition entre les deux genres, parce qu'il participe à la fois de l'un et de l'autre. Il nous a semblé cependant que, comme la bifurcation du sommet est toujours peu accusée et n'existe pas toujours, la place de cette espèce est plutôt dans les Tanulepis que dans les Camptocarpus où les lobes sont, au contraire, toujours très profondément bifides.

Quant à notre Tanulepis acuminata des cimes à lichens du mont Tsaratanana, c'est une liane dont les feuilles caduques, ovales ou presque orbiculaires, à sommet longuement acuminé, sont nettement pétiolées (3<sup>mm</sup> à 5<sup>mm</sup>) et mesurent 27<sup>mm</sup> à 41<sup>mm</sup> de longueur sur 13<sup>mm</sup> à 19<sup>mm</sup> de largeur. Les fleurs, blanches et de petite taille (2mm, 4 à 2mm, 5 de haut), ont la couronne caractéristique des Tanulepis, c'est-à-dire cinq filaments simples au sommet, opposés aux étamines et concrescents à la base en un anneau qui est soude d'une part au tube corollaire, d'autre part aux filets staminaux. Bien distinct du Tanulepis crassifolia et du Tanulepis linearis, ce Tanulepis acuminata présente par contre des points de ressemblance avec le Tanulepis madagascariensis, notamment par sa couronne; mais les feuilles linéaires-lancéolées ou lancéolées-elliptiques, très brièvement pétiolées, aigues ou subacuminées, de cette dernière espèce, ainsi que ses translateurs pourvus d'un caudicule très allongé, alors que dans notre plante ce caudicule est presque nul, empêchent de confondre les deux espèces.

## En résumé:

- 1º Le genre Camptocarpus, qui comprenait autrefois quatre espèces, ne doit plus maintenant en renfermer que deux, le Camptocarpus Bojeri (ou Bojerianus), spécial à Madagascar, et le Camptocarpus mauritianus, qui existe à la fois à Madagascar et à la Réunion.
- 2º Le genre Tanulepis, jusqu'alors monotype, et qui ne comprenait que le Tanulepis sphenophylla de l'île Rodrigue, se trouve être largement représenté à Madagascar, où on ne l'avait pas encore signalé. Nous y connaissons actuellement quatre espèces : le Tanulepis acuminata nov. sp., le Tanulepis crassifolia (Camptocarpus crassifolius), le Tanulepis linearis (Camptocarpus linearis), le Tanulepis madagascariensis (Symphytonema madagascariense).
  - 3º Le genre Symphytonema doit disparaître de la nomenclature.

ÉNERGÉTIQUE BIOLOGIQUE. — Cardiogrammes de fatigue. Note de M. Jules Amar, présentée par M. A. Dastre.

Dans une Note antérieure (') sur la fatigue professionnelle, nous avions indiqué de quelle manière le travail musculaire, poussé jusqu'à la fatigue la plus grande, modifie le rythme et la forme des pulsations radiales, ainsi que la pression artérielle.

Nous avons mis en lumière cette même influence dans l'analyse des pulsations du cœur enregistrées graphiquement, dans la forme des *cardiogrammes*. Nous résumerons ici les résultats d'une étude qui sera développée ailleurs (*Journal de Physiologie*).

Considérée sous son aspect normal et au repos du sujet, la courbe cardiographique accuse nettement la contraction systolique avec un plateau mamelonné; le dernier mamelon, voisin de la branche descendante de la courbe, à droite, est le sommet d. La branche descendante va au-dessous du zéro initial à cause de l'aspiration post-systolique. Enfin, la branche ascendante est souvent précédée d'une ondulation à son origine : c'est la contraction auriculaire.

Ces éléments de la pulsation, à de faibles changements près, sont connus et caractérisent l'état du repos chez l'homme.

Mais ils subissent, du fait de la fatigue, des perturbations que l'expérience permet de préciser :

Expériences. — 1° Sujet R, 28 ans, terrassier,  $74^{kg}$ , constitution robuste; local à 14°; matin à  $g^{h}$ .

a. Au repos: Le cœur a un rythme de 62; le rapport des périodes de la diastole à la systole ou  $\frac{D}{S} = 1,80$ ; l'amplitude des courbes, dans les conditions du tracé, est de 15<sup>mm</sup> en moyenne.

b. Au travail: Nous augmentons progressivement l'intensité du travail. Si l'ouvrier effectue 4 voyages, sur un escalier de  $4^m$ , 80 de hauteur (30 marches de  $0^m$ , 16) en 84 secondes, alors les courbes cardiographiques deviennent franchement inégales, aiguës, avec le sommet d abaissé sur la branche descendante, le rapport  $\frac{D}{S} = 2$ , l'amplitude =  $35^{mm}$ .

<sup>(1)</sup> Jules Amar, Comptes rendus, 20 octobre 1913.

Somme toute, pas de changements profonds dans le fonctionnement du cœur quand le travail est modéré.

L'ouvrier effectue 8 voyages en 170 secondes. Aussitôt l'inégalité des cardiogrammes s'accentue, leur amplitude atteint  $40^{mm}$ , et le sommet d s'abaisse de plus en plus; le rapport  $\frac{D}{S} = 1,80$ . Mais on constate une atténuation du vide post-systolique et une accélération rapide de la circulation.

L'activité du cœur est en plein régime et régulière.

Nous avons recommencé les deux expériences précédentes, en faisant porter à l'ouvrier un sac de fantassin chargé dont le poids total est de 35<sup>kg</sup>.

Dans un cas il fait 4 voyages et y consacre 90 secondes. Sur le tracé des pulsations du cœur on a des courbes confuses qui ne s'éclairciront qu'au bout de 1 minute pour montrer une amplitude très grande :  $50^{mm}$ ; un sommet d fortement abaissé.

Dans le second cas, 8 voyages sont accomplis en 186 secondes et fatiguent beaucoup le sujet. Les cardiogrammes, d'abord indistincts, montrent ensuite la même amplitude que ci-dessus, avec un sommet d encore plus abaissé, vers le milieu à peu près de la hauteur des courbes. Le rapport  $\frac{D}{S}=3$ , le vide post-systolique très marqué. Le cœur ne fonctionne pas dans un régime d'irrigation suffisante. Son accélération est, d'ailleurs, voisine de 110 à 112 par minute.

Allons jusqu'à la limite physiologique de la fatigue, en obtenant 16 voyages environ de cet ouvrier, pour lesquels 6 minutes 40 secondes inseront nécessaires. 30 secondes après le travail on prend un tracé continu de 180 à 200 secondes; d'abord semblable au tracé précédent, on le voit bientôt diminuer d'amplitude, 27 mm au lieu de 50 mm; les courbes sont alternantes, une grande et une petite; le sommet d est à leur tiers inférieur, mais peu à peu il remonte à mesure que s'atténuent les effets de la fatigue, et l'aspect normal des cardiogrammes reparaît à la troisième minute.

Julius P. 27 ans. 74kg, maçon, très robuste.

Faisant exécuter par cet autre ouvrier un travail qui le fatigue à refus, comme une course rapide sur mon bicycle à frein pendant 70 minutes et equi équivant à 22 000 kgm, ou encore 20815 kgm en actionnant très vite une manivelle montée en place du pédalier, ou enfin 18 voyages sur un escalier de 4<sup>m</sup>, 80 en 5 minutes 30 secondes. Alors les cardiogrammes revêtent tous les traits que nous venons de décrire en dernier lieu.

3º Ce même aspect se reconnaît dans un grand nombre de tracés obtenus après une marche rapide, un travail au marteau, celui-ci pesant 2<sup>kg</sup> et tombant de 1<sup>m</sup> de hauteur plus de 1000 fois en 15 minutes; après un exercice de 10 minutes consistant à faire des mouvements de flexion et d'extension des bras à raison de 100 par minute, et se reposant 30 secondes. Les cardiogrammes accusent, dans tous ces cas, les caractères très nets d'une grande fatigue.

Conclusion. — Sans détailler ici l'analyse des cardiogrammes de fatigue dans le travail des ouvriers, nous pouvons conclure, en général, qu'ils se signalent par une diminution transitoire de la période systolique, une décroissance d'amplitude très marquée, mais surtout la position fortement abaissée du sommet droit du plateau systolique. Ces traits persistent d'autant plus longtemps que la fatigue a été plus prolongée, le travail plus intense; mais si l'on n'a pas franchi, réellement, les limites physiologiques, le retour au tracé normal se produit après 4 à 5 minutes de repos. Dans ces conditions l'activité du cœur n'a éprouvé aucun trouble profond.

PHYSIOLOGIE. — Variations de la conductivité électrique des humeurs de l'organisme. Note (') de M. A. Javal, présentée par M. Armand Gautier.

Dans une Note parue aux Comptes rendus (2), MM. Lesage et Dongier ont étudié les résistivités électriques des sérums sanguins pathologiques et des épanchements séreux chez l'homme. Ils ont montré que la résistivité normale du sérum (mesurée à 16°,7) est de 100 à 103 ohms et qu'elle peut osciller entre 98 et 118 dans certaines maladies.

Les études physico-chimiques que nous poursuivons sur les liquides de l'organisme nous permettent de préciser les causes des variations de la résistivité, ou, ce qui revient au même, inversement, de la conductivité des humeurs.

D'accord avec la plupart des auteurs, nous trouvons que la conductivité normale du sérum sanguin (mesurée à 25°) oscille autour de 120.10<sup>-4</sup>. L'ascite et les liquides pleuraux donnent des chiffres de même ordre. Au contraire, le liquide céphalo-rachidien a toujours une conductivité diffé-

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 2 février 1914.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, t. 135, 1902, p. 111.

rente qui est en moyenne de 145.10-4. Or, le sérum et les liquides pleuraux ou ascitiques ont des chlorurations moyennes semblables, alors que le liquide céphalo-rachidien est toujours plus riche en chlorures.

Si nous poursuivons cette comparaison, entre la teneur en chlorures des sérosités et leur conductivité, nous voyons apparaître un parallélisme dans les variations de ces deux facteurs: les différences de chloruration du sérum, qu'on rencontre dans certains états pathologiques, produisent des différences correspondantes dans la conductivité.

9	sérums ayant de 58 à 65 de NaCl par litre nous ont donné en	** 0 1
	moyenne	$K = 116.10^{-4}$
7	sérums ayant de 6s à 6s,50 de NaCl par litre nous ont donné en	V 10-4
2	moyennesérums ayant plus de 65,50 de Na Cl par litre nous ont donné en	K=121.10
	moyenne	$K = 136.10^{-4}$
5	liquides pleuraux ayant de 55,50 à 65 de NaCl par litre nous ont	
•	donné en moyenne	$K = 123.10^{-4}$
5	liquides pleuraux ayant de 68 à 68,50 de NaCl par litre nous ont	
	donné en moyenne	$K = 131.10^{-4}$
5	liquides céphalo-rachidiens ayant de 78 à 78,50 de NaCl par litre	
	nous ont donné en moyenne	$K = 144.10^{-4}$
7	liquides céphalo-rachidiens ayant de 75,50 à 85 de NaCl par litre	T/ *
	nous ont donné en moyenne	<b>K</b> = 130.10 <sup>-</sup>

Les chiffres extrêmes de conductivité rencontrés au cours de nos recherches, ont été:

Nous avons indiqué précédemment ('), en nous basant sur de nombreuses analyses que, pour les mêmes liquides, nous trouvions comme chiffres extrêmes de chloruration:

T 1	1 <sup>5</sup> co	- •	eg	
Pour les sérums	4,08	eτ	0,79	par litre
Pour les liquides pleuraux	5,03	»	6,72	»
Pour les liquides céphalo-rachidiens	6,66	»	7,37	<b>»</b>

Le parallélisme que nous constatons entre les variations de la chloruration et celles de la conductivité montre que, même à l'état pathologique, les variations des électrolytes qui ne sont pas des chlorures sont peu importantes. Ces électrolytes non chlorés ont, au point de vue de la conductivité, une valeur à peu près fixe qu'on peut déter-

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 146, 1908, p. 1328.

C. R., 1914, 1er Semestre. (T. 158, No 6.)

miner en comparant les conductivités des sérosités avec celles de solutions titrées de NaCl, car dans les limites qu'on rencontre en biologie, c'est-à-dire pour des concentrations comprises entre 5 et 8 pour 1000, on peut admettre que les conductivités des solutions de NaCl dans l'eau distillée sont proportionnelles à la chloruration.

On trouve, en général, pour les liquides de l'organisme, une différence moyenne de 12.10<sup>-4</sup> entre la conductivité de la sérosité et celle de la solution de NaCl de même titre. Cette différence correspondrait en NaCl à 0<sup>g</sup>, 75 par litre. On peut donc dire que les électrolytes non chlorés influent sur la conductivité des sérosités de l'organisme pour une valeur fixe équivalente à 0<sup>g</sup>, 75 de NaCl surajouté. Il est facile d'en déduire un procédé rapide pour déterminer la chloruration d'un liquide organique par la lecture de sa conductivité.

Dans les recherches physico-chimiques sur les sérosités et l'étude de l'isotonie, nous avons la cryoscopie pour nous renseigner sur l'ensemble de la concentration moléculaire. La mesure de la conductivité nous fait connaître la part attribuable aux électrolytes dans cette concentration. Ces deux méthodes se complètent fort utilement. Comme le dosage chimique des électrolytes non chlorés (sulfates, phosphates, etc.) est pratiquement presque impossible à effectuer dans les sérums, il n'est pas sans intérêt de connaître la valeur globale de ces éléments comparée à celle du Na Cl.

En pathologie humaine, les mutations des chlorures sont toujours les plus importantes à suivre : nous avons montré avec M. Widal le rôle de la chlorurémie dans le mal de Bright. La méthode de la conductivité permettant d'apprécier indirectement les variations de cette chlorurémie nous fournit des renseignements immédiats, très intéressants pour le biologiste et le médecin.

ZOOLOGIE. — Sur deux cas d'incubation chez des Némertiens antarctiques.

Note de M. Louis Joubin, présentée par M. Edmond Perrier.

L'étude des Némertiens recueillis au cours de l'expédition du D<sup>r</sup> Charcot par MM. Liouville et Gain m'a permis de constater quelques faits intéressants. Ces vers proviennent surtout de l'île Petermann où ils vivent à l'abri des glaces sous de gros blocs de pierres.

On sait qu'un des caractères de beaucoup d'animaux polaires est d'incuber leurs œufs; jusqu'à présent on n'avait jamais trouvé de Némertiens incubateurs; j'en ai observé deux exemples dont l'un est extrêmement curieux.

Il s'agit, pour l'un deux, d'une Némerte du genre Amphiporus, longue de 3cm, à dos brun, à ventre blanc, qui se présente sous trois aspects différents; chez les jeunes et les mâles, le corps est aplati et concave en dessous; les femelles gonflées d'œufs sont cylindriques et criblées de petites perforations, enfin celles-ci, après la ponte, ont un corps flasque, lobé, plissé, disposition qui ne s'observe chez aucun autre Némertien.

Avec ces vers se trouvaient plusieurs petits corps allongés, pointus aux deux bouts, à surface bombée, vernie et blanche, solide et opaque, ayant à peu près la forme d'une gousse de haricot. L'autre face plate laissait voir, à travers une mince couche de mucus, un plan complet d'œufs jaunes.

Ce sont des nids; la mère en construit un quand ses œufs sont prêts à être pondus; elle s'y enferme pour les émettre et les incuber. Cette sorte de cocon est entièrement clos et l'animal, une fois qu'il a commencé à le construire, ne peut plus en sortir. La fécondation doit donc s'effectuer avant la clôture du nid; or jamais les Némertiens ne s'accouplent et leurs œufs sont fécondés dans l'eau où ils sont répandus. D'après l'examen que j'ai fait des Némertiens et des nids, voici comment j'explique leur construction.

Les œufs murs distendent la peau de la femelle, qui s'amincit en face de chacun d'eux et forme là une fossette dont le centre se perfore et laisse saillir, en un petit bouton, la pointe de chaque œuf. C'est à ce moment que doit se faire la fécondation par ce pole ovulaire saillant où pénètre un spermatozoïde, mais l'œuf est encore dans le corps de la mère. Chez aucun autre Némertien on ne trouve une disposition analogue. La Némerte choisit, alors, sous une pierre, un endroit convenable, qu'elle recouvre d'un tapis de mucosité; puis elle secrète, par la peau de son dos, une toiture solide, formée d'un vernis durcissant au contact de l'eau; elle en colle les bords sur la pierre autour d'elle et se trouve enfermée dans une cloche opaque. Elle émet alors sur le sol, une première couche d'œufs, puis une seconde sous son ventre. Entre les œufs, entre eux et leur mère, entre elle et la paroi du nid, elle comble les moindres espaces vides au moyen d'une sécrétion spéciale, qui unit en une seule masse tout le contenu du nid. Cette matière de remplissage se compose de l'épiderme pigmenté en brun de la mère, d'un peu de mucus et surtout des débris de son épithélium intestinal complètement transformé par une histolyse évidente. On trouve en effet, dans la région œsophagienne, une masse de tissu lymphoïde qui émet une quantité de phagocytes; ceux-cr détruisent l'épithélium intestinal et le tissu conjonctif, se modifient et fina-Iement se déversent dans le nid par les orifices de la peau ayant servi à la ponte et qui ne se sont pas refermés; tout le travail d'histolyse s'est fait avant la maturité des œufs, de sorte que le contenu peut être évacué aussitôt après la ponte.

Les œufs se développent ainsi incubés; il y en a une centaine par nid; puis ayant acquis leur forme définitive, ils se mettent à vaguer à son intérieur, après avoir, autant que j'ai pu le constater, dévoré la matière de bourrage qui les enveloppait; ils sortent alors du nid, qui d'ailleurs est assez aminci et détérioré. Quand à la mère, je pense qu'elle ne peut survivre à la destruction de son intestin et à la déformation de son corps. Aucun des nids abandonnés par les jeunes ne contenait plus trace de la Némerte incubatrice. Quelques points de ces singulières transformations, sans analogue chez les Némertes, sont encore à élucider, mais nécessitent l'observation d'animaux vivants. J'ai nommé cette Némerte Amphiporus incubator.

Une autre Némerte, Amphiporus Michaelseni, incube aussi sés œufs, mais d'une façon plus simple; la femelle secrète un tube parcheminé, à peu près transparent, ouvert aux deux bouts, dans lequel elle colle ses œufs au moyen d'un peu de mucus; mais son corps ne subit aucune transformation.

Ces deux cas montrent que les Némertiens peuvent, comme d'autres animaux antarctiques, incuber leurs œufs, et l'un d'eux présente des phénomènes préparatoires à cette incubation qui, jusqu'à présent, n'ont d'analogues dans aucun autre Némertien.

zoologie. — Sur les Athérinidés des eaux douces de Madagascar. Note de M. Jacques Pellegrin, présentée par M. Edmond Perrier.

Les Athérinidés sont des Poissons carnivores, en général de petite taille et vivant en troupes nombreuses; ils sont cosmopolites et se rencontrent dans la plupart des régions côtières des mers tempérées ou tropicales, plusieurs espèces même pénétrent dans les eaux douces où elles, se sont parfois complètement acclimatées. Ces Poissons sont, en général, fort appréciés à cause de la délicatesse de leur chair; c'est ainsi que sur notre propre littoral, principalement méditerranéen, on se livre sur une assez grande échelle à la pêche des Athérines et certain Chirostome de l'Argentine sous le nom de « peje reye » jouit d'une réputation considérable au point de vue alimentaire.

La famille des Athérinides est bien représentée, non seulement sur les côtes, mais encore dans les eaux douces de Madagascar. Quoique ce fait soit demeuré jusqu'ici à peu près complètement inaperçu, il mérite pourtant d'être signalé, car, en dehors de la valeur économique des représentants de cette famille, les espèces dulcaquicoles propres à la grande île africaine sont relativement peu nombreuses et en outre, par suite de leur adaptation dans les lacs ou les rivières madécasses, les Athérinides ont subi des modifications intéressantes.

En 1891, M. Sauvage a fait connaître un Poisson indiqué comme provenant des rivières du versant est du grand massif central de Madagascar et l'a décrit (¹) sous le nom d'Eleotris Sikoræ. Il ne s'agit pas en réalité, d'un Eleotris, mais comme l'a bien reconnu M. Boulenger (²), d'une Atherina. Cette espèce se distingue des Athérines de l'océan Indien fréquentant le littoral madécasse et particulièrement de l'Atherina pinguis Lacépède, la plus rapprochée, semble-t-il, par le nombre élevé de ses rayons à la première et à la seconde nageoire dorsale (Dorsale: VII-I 16 au lieu de D: V ou VI-I 9 ou 10), par ses formes plus trapues et en conséquence le nombre plus élevé de ses écailles en ligne transversale (13 séries au lieu de 7 ou 8), par la largeur des surfaces alvéolaires aux mâchoires, les dimensions moindres de l'œil et de la nageoire pectorale.

Or, dans de riches matériaux ichtyologiques provenant du lac Alaotra, à l'ouest de Tamatave, que je viens d'étudier, se trouve toute une série d'Athérines, atteignant une quinzaine de centimètres de longueur, que je considère comme les types d'une espèce nouvelle à laquelle je donne le nom d'Atherina alaotrensis (3) et qui viennent très exactement s'intercaler entre l'Atherina pinguis et l'Atherina Sikoræ se rapprochant de la première par la formule de sa nageoire dorsale (D: VI-I 10 à 12), de la seconde par la forme du corps, le nombre d'écailles en ligne transversale (12 à 14 séries), les

dimensions de l'œil et de la pectorale.

En outre, en dehors des Athérines proprement dites, il existe dans les eaux douces de Madagascar un genre spécial. En 1913, M. Tate Regan, en effet, a décrit (\*) sous le nom de Bedotia madagascariensis un petit Athérinidé, remarquable par une entaille très prononcée à la mâchoire supérieure, de chaque côté des prémaxillaires, sa bouche moins protractile et par sa caudale tronquée et non émarginée comme chez les Athérines. En 1907, j'ai eu l'occasion de faire connaître (5) une nouvelle espèce de ce

genre, le Bedotia Geayi Pellegrin.

Ces petits Poissons, mesurant seulement une dizaine de centimètres, avaient été recueillis, par le regretté F. Geay, un des plus zèlés voyageurs du Muséum, aux sources de la Haute-Maha, affluent du Bas-Menanjary. Ils vivent là sous les feuilles, dans les filets d'eau, à la façon de certains Cyprinodontidés avec lesquels ils présentent, par convergence, des ressemblances morphologiques tout à fait remarquables. Par nombre de ses caractères, cette espèce constitue aussi une transition entre les Atherina et les Bedotia, quoique rentrant incontestablement dans ce dernier genre.

Les conclusions suivantes peuvent donc être émises :

La population ichtyologique des rivières et lacs de Madagascar est relativement pauvre quant au nombre des espèces. Les formes exclusivement

<sup>(1)</sup> Hist. phys. nat. pol. Madagascar, publiée par Alfred Grandidier, XVI, Poissons, par Sauvage, p. 521, pl. XLIV c, fig. 2.

<sup>(2)</sup> Zool. Record, 1891, Boulenger, Pisces, p. 20.

<sup>(3)</sup> Cette espèce sera décrite dans le Bulletin de la Société zoologique de France.

<sup>(4)</sup> Revue suisse de Zoologie, t. II, 1903, p. 416, pl. xiv, fig. 2.

<sup>(5)</sup> Bull. Mus. Hist. nat., 1907, p. 205.

dulcaquicoles sont très rares : cinq Cichlidés, quelques Siluridés, deux Cyprinodontidés. Les cours d'eau ont été surtout colonisés par des apports marins et de fait les représentants les plus nombreux appartiennent à des familles vivant à la fois dans les eaux salées et dans les eaux douces, comme les Gobiidés, les Mugilidés, sans parler des Anguillidés. Les Athérinidés rentrent dans cette dernière catégorie, mais en s'acclimatant dans les eaux douces, les quatre espèces jusqu'ici signalées de la famille, bien que leur arrivée dans ce nouveau milieu soit sans doute assez récente, ont subi déjà des modifications fort nettes dont on peut en quelque sorte reconstituer les principales étapes. C'est dans des formes marines, comme l'Atherina pinguis Lacépède, qu'il faut chercher la souche d'espèces, comme l'A. alaotrensis, nov. sp., d'où l'on passe très facilement à l'A. Sikoræ Sauvage. Quant au genre Bedotia dont la forme la plus différenciée est le Bedotia madagascariensis Regan, il se relie par le B. Geayi Pellegrin aux Athèrines proprement dites (¹).

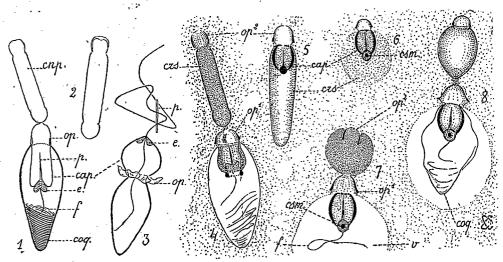
ZOOLOGIE. — L'autogenèse des nématocystes chez les Polykrikos. Note de M. ÉDOUARD CHATTON, présentée par M. Yves Delage.

La possession de nématocystes (ou cnidocystes) est l'apanage de deux grands groupes, l'un de Métazoaires, les Cœlentérés cnidaires, l'autre de Protozoaires, les Cnidosporidies. Ces organes cellulaires ont été rencontrés en outre chez les Éolidiens parmi les Mollusques, et chez les Rhabdocœles du genre *Microstomum*. Mais les expériences de Cuénot (1907) et de Martin (1908), ont démontré que les cnidocystes de ces animaux ne leur appartiennent pas en propre, et qu'ils sont empruntés par eux aux Cœlentérés. Il en est de même, d'après Sand et Martin, de ceux que montrent les Infusoires suceurs du genre *Ophryodendron*.

Quand aux cnidocystes géminés rencontrés accidentellement chez un Vorticellien: Campanella umbellaria, ils semblent devoir être interprétés, si j'en juge d'après les figures que m'en a montrées Fauré-Frémiet, comme ceux de Cnidosporidies parasites de ces Infusoires. Enfin des cnidocystes ont

<sup>(1)</sup> Il y a lieu de remarquer que tous ces Poissons paraissent originaires des cours d'eau du versant est de la grande île. De nouveaux documents permettront de connaître sans doute bientôt quelle est la fréquence des Athérinidés dans les rivières du versant ouest.

été signalés chez deux Péridiniens: Polykrikos Schwartzi et Pouchetia armata, où ils atteignent la grande taille et le haut degré de complexité de ceux des Cœlentérés. Ils ont été sommairement décrits et figurés par Bütschli (1873), Bergh (1881) et Fauré-Frémiet (1913).



Structure et reproduction des cuidocystes de Polykrikos Schwartzi Bütschli; les figures 1 à 3 sont dessinées d'après matériel frais, les figures 4 à 8 d'après matériel fixé et coloré. Le pointillé représente le cytoplasme. -- 1. Cnidocyste complet et intact, avec son cnidoplaste cnp.; coq., coque; op., opercule; cap., capsule; p., percuteur et son embase e.; f., filament urticant. — 2. Cnidoplaste isolé et accru. - 3. Cnidocyste éclaté. La capsule s'est dévaginée sous la poussée du contenu dilaté de la coque (endosmose dans les solutions hypotoniques). Le percuteur a percé l'opercule. Il a été lui-même chassé par le filament qui, bandé comme un ressort, s'est détendu brusquement. -4. Cnidocyste avec son cnidoplaste :  $op^1$ , opercule du cnidocyste;  $op^2$ , opercule du cnidoplaste. — 5. Cnidoplaste où s'est différenciée la capsule cap.; le reste du corps crs est resté homogène. -6. Le corps crs du cnidoplaste en voie de dissolution. — 7. Le corps du cnidoplaste est dissous, à sa place une grande vacuole (v) dans laquelle est suspendue la capsule qui pousse le filament (f) à partir d'un grain basal sidérophile (centrosome? csm.); en même temps l'opercule a sécrété par son sommet un cuidoplaste nouveau, sphérique, où se voit, invaginé, son futur opercule (op²). -8. Dans la vacuole, la coque du cnidocyste est sécrétée, le filament s'accroît; la structure définitive se réalise; le cnidoplaste s'allonge, son opercule s'est dévaginé; il tend vers sa forme cylindrique (voir fig. 4).

Fauré les voit se développer comme des inclusions cellulaires, à partir de vacuoles intracytoplasmiques, sans aucun rapport avec les nématocystes préexistants. Cette origine purement cytoplasmique est d'ailleurs celle que les auteurs décrivent, et que les classiques admettent pour les cnidocystes des Cœlentérés et des Cnidosporidies.

Mes observations sur *Polykrikos Schwartzi* Bütschli me permettent d'établir que les cnidocystes de ce Péridinien naissent de cnidocystes préexis-

tants et se développent à leurs dépens; que ces éléments se multiplient par conséquent d'une manière autogène.

Le cnidocyste complet et intact se compose d'une coque ovoïde dont le gros bout (antérieur) est coiffé d'un opercule. Sous celui-ci la coque invaginée forme une capsule munie d'un percuteur implanté sur une embase. Sur celle-ci s'insère aussi le filament, non tubulaire, enroulé en hélice dans la coque. C'est là généralement tout ce que montre un cnidocyste. Dans un petit nombre de cas, cependant, on voit attaché sur l'opercule un bâtonnet réfringent et homogène, capité à son extrémité distale. Le plus souvent ces bâtonnets sont épars dans le cytoplasme et sans rapport avec les cnidocystes. Ils ne sont autres que les futurs cnidocystes; je les désignerai sous le nom de cnidoplastes.

La signification de ces cnidoplastes, leur évolution, et l'interprétation de leurs rapports avec les cnidocystes ne peuvent être établies que par l'étude de matériel coloré.

Le corps du cnidoplaste est fortement acidophile, sa tête est moins colorable, mais elle montre par contre une différenciation cuticulaire qui fait défaut sur le corps. A un stade un peu plus avancé, le cnidoplaste, dont la forme tend vers celle du futur cnidocyste, en montre déjà les parties essentielles: l'opercule, constitué par la tête, la capsule où se voit le percuteur et son embase alors sphérique, et dont le centre montre d'une manière constante un grain sidérophile qui a peut-être la valeur d'un centrosome, et ensin le corps, sans différenciation d'aucune sorte. On pourrait croire que la structure du cnidocyste va procéder d'une manière directe de celle de ce cnidoplaste.

Il n'en est rien. Le corps va se dissoudre et faire place à une vacuole, creusée dans le cytoplasme, dans laquelle la capsule se trouve suspendue, et où le filament va pousser progressivement à partir de l'embase. Du côté opposé, en plein cytoplasme, au sommet de l'opercule, et issue de lui, va se former une sphère de substance basophile qui s'accroît. Au pôle opposé à celui où elle est au contact de l'opercule, il se découpe dans cette sphère une sorte de bourgeon interne.

A partir de ce stade, on voit synchroniquement, dans la vacuole, la coque du cnidocyste se sécréter, le filament s'y enrouler, la capsule prendre sa forme définitive, et toutes ces parties se chitiniser, et dans le cytoplasme la sphère issue de l'opercule s'allonger, le bourgeon interne faire saillie, l'un et l'autre devenir acidophiles et réaliser ensemble un nouveau cnidoplaste.

Ainsi le cuidocyste présente une évolution composée d'un premier stade

où il se comporte en élément vivant, capable de s'accroître et de se reproduire, et d'un second stade, hors du cycle, où, devenu squelettique, il n'est plus qu'un mécanisme inerte.

On voit que le cnidocyste est un élément qui, malgré son autonomie, appartient en propre au *Polykrikos*. Il ne présente point de structure cellulaire et ne peut être considéré comme un parasite ou partie d'un parasite.

La structure des stades de cnidogenèse et le mode de formation du filament, à partir d'une sorte de centrosome peut inciter à le considérer comme un appareil kinéto-flagellaire modifié. (Cf. Prenant, 1900). Cette interprétation tire toute vraisemblance de cette constatation que les cnidocystes en cnidogenèse sont constamment répartis à raison d'un par zoïde, c'est-à-dire par élément flagellé dans le *Polykrikos* qui est, on le sait, un Péridinien polyzoïque.

GÉOLOGIE. — Sur l'Ouadaï. Note de MM. Azéma et Jamor, présentée par M. A. Lacroix.

Les publications concernant l'Ouadaï se résument jusqu'à ce jour en l'énumération des quelques roches rapportées par les capitaines Schneegans et Bourreau en 1909 (¹) et en la description des itinéraires suivis par le capitaine Arnaud (²) en 1910.

La présente Note est le résultat des observations du docteur Jamot, médecin aide-major des troupes coloniales, pendant son séjour au Ouadaï de 1911 à 1913. L'étude des roches rapportées a été faite par le lieutenant-colonel Azéma, au Laboratoire de Minéralogie du Muséum.

L'Ouadaï, comprise entre les 12° et 15° de latitude Nord et les 16° et 20° de longitude Est, est une presqu'île archéenne qui se rattache, vers le Sud-Ouest, aux massifs granitiques du Dar Moubi et qui s'étend au Nord-Est jusqu'à la région tabulaire gréseuse du Djebel-Ennedi.

L'ossature de l'Ouadar est constituée par des roches granitiques et par des schistes cristallins. Les gneiss prédominent à l'Est et au Sud-Est, les granites se rencontrent exclusivement dans la zone qui confine à la cuvette tchadienne.

<sup>(1)</sup> Thèse GARDE, 1910, p. 226.

PAUL LEMOINE, Bulletin de l'Afrique occidentale, août 1911.

Région granitique. — Les massifs granitiques considérés isolément, n'ont pas de direction bien définie, dans leur ensemble ils forment une large bande orientée NE-SO. Leur relief dépasse rarement 150<sup>m</sup> au-dessus des plaines voisines. Ce sont des mamelons isolés et à demi-enfouis dans les matériaux détritiques de la plaine; de petits monticules groupés sans orientation et dont la roche vive est ensevelie sous un épais manteau d'éléments granitiques désagrégés que la végétation a fixés, des croupes rocheuses à surface écailleuse ou bien recouverte de blocs entassés en chaos; enfin de véritables chaînes de plusieurs kilomètres de longueur, ravinées sur leurs flancs et sur leurs sommets d'où émergent parfois des pics très hardis comme ceux de Changa et de Kelinguen qu'on voit d'Abéché, le premier à l'Ouest, le second à l'Est.

Les divers massifs sont séparés par des couloirs parfois très étroits (gorge de Kamara), parfois larges de plusieurs kilomètres (mont Baïaie), au sol tantôt argilo-sablonneux, tantôt constitué par des arènes détritiques. Le plus souvent les hauteurs limitent de vastes pénéplaines (plateau du Tama et plateau au sud d'Abéché entre les monts Indinga, Kachmeré, Delebat et Inguirina).

Toutes ces formations sont constituées par le granite à biotite parfois amphibolique, si commun dans l'Afrique occidentale. Ces granites, dont la coloration varie du gris au brun rouge, sont généralement à gros éléments (granite porphyroïde d'Abéché). Le granite à deux micas ou à muscovite, quelquefois à tourmaline noire (Hadjer Hadid, sud de Bir-Taouil), se montre abondant au contact des gneiss. De nombreux filons de pegmatite, d'aplite et de microgranite traversent le granite; ils ont une épaisseur variable allant à plusieurs mètres et sont orientés tantôt NO-SE, tantôt NE-SO. Les microgranites compacts, résistant mieux à la désagrégation que le granite, forment de petites crêtes linéaires.

Toutes ces formations granitiques ne sont pas sans présenter de nombreuses traces d'actions dynamiques (Toumtouma).

Une granodiorite quartzifère a été recueillie entre Aboulein et Mourrah; elle renferme du microcline associé à un plagioclase.

Les roches basiques sont rares. Quelques filons de basaltes (mélaphyres) seulement ont été trouvés entre Bir-Taouil et Téguéré, et entre Am-Dam et Abéché; les diabases si communes dans l'Afrique occidentale semblent faire défaut.

Région gneissique. — Tous les types communs y sont représentés : gneiss

à biotite, à deux micas, à muscovite. On y remarque tous les accidents de coloration et toutes les formes de structure. A citer, comme accident, un gneiss à pyroxène, riche en zoisite et en sphène, de la plaine d'Abéché. Des amphibolites sont quelquefois associées au gneiss.

Les plissements des gneiss sont orientés dans les deux directions conjuguées NE-SO et NO-SE. Arasés par l'érosion, ils n'apparaissent plus que sous la forme de seuils rocheux ou d'affleurements détritiques. Leurs seuls reliefs importants forment les collines d'Arouna, de Kadiké et de Mabrone, sur la route de Bir-Taouil à Toumtouma.

Les filons d'aplite, de pegmatite, de microgranite et surtout de granite à muscovite, qui traversent les gneiss, ont des directions à peu près constantes de 60 ou de 120 degrés, identiques à celles des gneiss.

Région des micaschistes. — Les micaschistes à biotite et à muscovite se trouvent sur la bordure orientale de l'Ouadaï et se prolongent dans le Massalit et le Sila, pays limitrophes. Ici les micaschistes, recouverts par des quartzites très durs, ont été protégés contre l'érosion, en sorte que les accidents orographiques de ces deux régions ont, au point de vue du relief, une importance que ceux de l'Ouadaï ont perdue. Les bancs de quartzite, de couleur blanche ou rougeâtre, forment des crêtes linéaires d'importance variable. Leur faîte, très saillant ou découpé en dents de scie, tranche sur le modèle adouci des mamelons granitiques.

Région gréseuse. — Sur les confins de l'Ouadaï et du Massalit se trouve une vaste plaine gréseuse à peine ondulée limitée à l'Ouest par l'ouadi Téguèré et à l'Est par les ouadis Kadja et Azounga. Ces grès à ciment siliceux et quelquefois argileux reposent sur des schistes cristallins et sont récouverts, surtout aux environs de Téguéré, par une croûte de limonite identique à la cuirasse ferrugineuse des pays à latérite. Ce fait démontre que l'Ouadaï n'à pas toujours eu le climat désertique actuel.

Région des dunes. — Aux environs d'Arada commence la région des dunes. Celles-ci, en partie fixées par la végétation, sont orientées N-NE. Les dunes mobiles et le vrai désert ne commencent qu'à Oueyta.

SISMOLOGIE. — Sur la distribution mondiale de la sismicité. Note de M. de Montessus de Ballore, présentée par M. Ch. Barrois.

C'est à peine si le cinquième de la surface du globe est accessible à l'observation directe des tremblements de terre, les calottes polaires lui échappent totalement et les océans presque complètement. Une mappemonde sismique ainsi établie est donc très imparfaite et il faut à cette méthode directe adjoindre celle indirecte de Milne. De 1899 à 1909, l'illustre sismologue a consigné, dans les rapports annuels du Comité d'investigation sismologique de la British Association for the Advancement of Science, les coordonnées géographiques de 881 mégaséismes enregistrés dans les 59 observatoires munis de son pendule horizontal. Les résultats obtenus sont donc très homogènes et toute la surface terrestre est également soumise à la surveillance sismologique. Cette période de onze années a fourni 881 épicentres et de leur répartition on peut tirer d'intéressantes déductions qui complètent, sans les infirmer en rien, celles obtenues par l'observation directe. Les principales sont les suivantes:

Le rapport des nombres d'épicentres sous-marins et terrestres est exactement de 3 à 1; c'est celui des surfaces immergées et émergées : il tremble donc également sous les océans et à terre.

Si Milne a pu énoncer qu'à terre se font sentir annuellement 30 000 secousses et sachant d'autre part que chaque année se produisent à terre aussi et moyennement 31 séismes plus ou moins destructeurs, il s'ensuit un rapport d'à peu près 1 à 1000 qui, étendu aux 80 mégaséismes annuels de la période 1889 à 1909, donne une moyenne de 80 000 secousses sensibles à l'homme pour toute la surface terrestre, résultat dent la grandeur était insoupçonnée.

L'hémisphère immergé ou du Pacifique, compris entre les méridiens 120°E. et 60°W., renferme 80 pour 100 des épicentres calculés et dans l'ouest de cet océan s'étale une vaste région sismique continue sur 22000000 km² (Kamtchatka, Kouriles, Japon, Riou-Kiou, Formose, Philippines, Moluques et Mélanésie jusqu'aux îles Tonga et Samoa), dont une bande extérieure un peu moins instable de 12000000 km². Renfermant 42 pour 100 des épicentres, c'est la plus importante du globe avec celle du géosynclinal circumpacifique de l'Est qui en renferme 35 pour 100.

Pour grossièrement que l'on connaisse les reliefs sous-océaniques, on retrouve partout la loi de relation bien connue qui existe à terre entre le relief et la sismicité. Sans tenir compte de quelques exceptions (il y en a aussi à terre), on est donc fondé à affirmer qu'en tout point du globe, immergé ou émergé, le degré de sismicité reflète l'histoire de ses vicissitudes géologiques. C'est ainsi une voie toute nouvelle qui s'ouvre à l'investigation géologique des océans. Nous pouvons énoncer, en ce qui les concerne, les résultats suivants:

La loi des géosynclinaux se confirme sous les océans.

Un très petit nombre d'épicentres sporadiques se notent sur l'Atlantique; c'est donc que le morcellement et l'effondrement qui s'y sont produits dans sa partie nord, à la fin du Tertiaire ou au commencement du Quaternaire, ne manifestent plus guère de réminiscence posthume sous forme de tremblements de terre, et il en est de même pour la ride en S qui, le jalonnant tout entier, a été considérée par certains comme un géanticlinal avorté. Si le continent gondwanien s'est étendu entre l'Afrique et l'Amérique du Sud et de l'Inde à Madagascar, une égale pauvreté en épicentres montre que les mouvements correspondants sont bien éteints; il en est de même quant à la disparition d'une atlantide.

L'ancienneté géologique des continents antarctique, africain et australien; des terres et du bassin arctique; du Pacifique central, méridional et septentrional; de l'Amazonie, de la Patagonie, des boucliers canadien et scandinave de la Russie, de la Sibérie et de la Nouvelle-Guinée (1), s'affirme de la même façon, tandis que se manifeste une certaine instabilité jusqu'à présent à peine soupçonnée des hautes terres de l'Asie centrale.

En quelques points, les activités sismiques et volcaniques se vicarient mutuellement au bord de fosses linéaires sous-océaniques profondes, etc.

Si nous avons démontré, il y a peu, que des mouvements épirogéniques récents peuvent jouer un rôle sismogénique actuel, le même fait se retrouve, par exemple, sur tout le socle ennoyé des îles de la Mélanésie, où les terrasses marines récentes étagées témoignent de vicissitudes géologiques de ce genre et récentes aussi.

Ce dernier fait est gros de conséquences. En effet, la Mélanésie est caractérisée par la grande activité des formations coralliennes, et il en est de même pour la Micronésie, pour les mers de corail et d'Arafura et pour la Polynésie orientale. Mais, dans ces dernières régions, il ne tremble pas, c'est donc qu'y sont éteints les mouvements épirogéniques récents à rôle sismogénique. Par conséquent, les mouvements verticaux invoqués par Darwin, Dana et tant d'autres pour expliquer ces formations coralliennes ne sont pas nécessaires, et c'est là un argument tiré de façon inattendue des observations sismologiques et qui vient à l'encontre de théories maintenant battues en brèche.

De cette répartition mondiale des épicentres peuvent encore se tirer bien d'autres conséquences de détail que nous exposerons ailleurs.

La séance est levée à 4 heures et demie.

G. D.

<sup>(1)</sup> Cela n'empêche pas la Nouvelle-Guinée d'être soumise, sur sa côte septentrionale, à de violents séismes, mais leur origine est sous-marine.

### BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE:

### OUVRAGES REÇUS DANS LA SEANCE DU 9 FÉVRIER 1914.

Carte photographique et systématique de la Lune, par M. C. LE MORVAN, Astronome à l'Observatoire de Paris; fascicules I et II, planches I-XII. Paris, L. Massard, 1914; 2 fasc. in-fo. (Présenté par M. Puiseux.)

Association des anciens élèves des Lycées de Nangy, Metz, Strasbourg et Colmar:

Hommage à Henri Poincaré. Nancy, A. Colin, 1913; 1 fasc. in-8%

Université de Nancy. Faculté des Sciences, Institut chimique. VICTOR GRIGNARD. Prix Nobel 1912. Nancy, A. Colin, 1913; 1 fasc. in-80.

Ernest Solvay, bienfaiteur de l'Université de Nancy. Nancy, A. Golin, 1913; 1 fasc. in-8°.

La télégraphie sans fil et la loi : Réglementation, technique usuelle, par

A. PERRET-MAISONEUVE; Préface de M. BRANLY; Avant-propos de M. Dalimier. Paris, H. Desforges, 1914; 1 vol. in-80. (Hommage de l'auteur.) La Carte géologique du Monde. Historique. État actuel. Projets d'avenir; par

Emmanuel de Margerie. (Extr. de La Géographie, Bulletin de la Société de Géographie; t. XXVIII, 1913.) Paris, Masson et Cie; 1 fasc. in-4°. (Présenté par M. Termier.)

Compte rendu de l'Ouvrage du général Berthaut : Topologie. Étude du terrain; par Emmanuel de Margerie. (Extr. du Bull. de Géogr. hist. et descr., nº 3, 1910.) Paris, Imprimerie nationale, 1911; 1 fasc. in-8°. (Présenté par M. Termier.)

Le Revermont. Étude sur une région karstique du Jura méridional, par Georges Chabot. (Extr. des Annales de Géographie; t. XXII, 1913.) Paris, Armand Colin; 1 fasc. in-8°. (Présenté par M. Termier.)

Le téléphone instrument de mesure. Oscillographie interférentielle, par Augustin Guyau; 2º édition, revue et augmentée. Paris, Gauthier-Villars, 1914; 1 vol. in-12.

(Présenté par M. Bouty.)

Flore générale de l'Indo-Chine, publiée sous la direction de H. LECOMTE; t. V, fasc. 2: Myristiacées (fin), Monimiacées, Lauracées, Hernandiacées, Protéacées, par H. LECONTE. Paris, Masson et Cio, janvier 1914; 1 fasc. in-80. (Présenté par M. Mangin.)

Lauracées de Chine et d'Indo-Chine, par Henri Lecomte. (Extr. des Nouvelles Archives du Muséum; 5° série : Mémoires, t. V.) Paris, Masson et Cie, s. d.; 1 fasc. in-8°.

Halage funiculaire: Canal de la Marne au Rhin, s.l. n.d.; 1 fasc. in-8° oblong. Atti della I. R. Accademia Rouveretana degli Agiati; serie IV, t. I, anno 1913, Roverto, Ugo Grandi, 1913; 1 vol. in-8°.

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 16 FÉVRIER 1914.

PRÉSIDENCE DE M. P. APPELL.

# MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE ORGANIQUE. — Recherches sur les sels acides des acides bibasiques. — Sur les camphorates droits. — II. Camphorates d-métalliques divers. Note de MM. E. Jungfleisch et Ph. Landrieu.

Dans une Note précédente (Comptes rendus, t. 157, 10 nov. 1913, p. 826), reprenant l'étude des sels acides des acides bibasiques, nous avons exposé brièvement les résultats obtenus sur les camphorates de potassium choisis comme premier exemple. Nous résumerons ici nos observations sur d'autres camphorates droits; elles confirment et généralisent nos premières conclusions.

Camphorates de sodium. — Trois ont été obtenus cristallisés : le camphorate disodique, C¹ºH¹⁴O⁴Na²+3H²O (sel neutre); le camphorate monosodique, C¹ºH¹⁵O⁴Na (sel acide normal), et le tricamphorate monosodique, C¹ºH¹⁵O⁴Na, 2C¹ºH¹⁵O⁴+2H²O (sel suracide).

Comme pour les sels potassiques (loc. cit., p. 829), nous avons recherché les conditions de formation de ces sels sodiques. Nous donnerons seulement ici le tracé représentant nos déterminations (fig. I). Les abscisses sont les poids de sel neutre contenus dans 100<sup>5</sup> de l'eau mère des cristaux déposés et les ordonnées, les poids d'acide camphorique renfermés dans une quantité égale du même liquide. La courbe se compose de quatre sections: AB (e.-m. d'acide camphorique); BC (e.-m. de tricamphorate monosodique); CD (e.-m. de camphorate monosodique); et DE (e.-m. de camphorate disodique). La dernière section présente un rebroussement par rapport à

C. R., 1914, 1º Semestre. (T. 158, Nº 7.)

la précédente. Sans discuter cette courbe, nous ferons cependant remarquer qu'elle est assez différente de celle des camphorates de potassium, laquelle, d'ailleurs, comporte une section de plus. Elle montre que le sel disodique n'étant pas dissocié par l'eau, le sel acide et le sel suracide, au contraire, se décomposent à son contact, en donnant finalement le sel disodique d'une part et l'acide libre d'autre part.

Camphorates de lithium. — La série des camphorates lithiniques est, en quelque sorte, parallèle à celle des camphorates potassiques, différente, par conséquent, de la série des camphorates sodiques. Nous avons étudié le camphorate dilithinique (sel neutre), C'OH'O'Li²; le camphorate monolithinique (sel acide normal), C'OH'O'Li; le dicamphorate monolithinique, C'OH'O'Li, C'OH'OO'; et le tétracamphorate monolithinique, C'OH'O'Li, 3 C'OH'OO'.

La courbe ci-contre (fig. II) indique les conditions de formation et de destruction par l'eau des sels précédents. Elle est analogue à celle donnée pour les camphorates potassiques, mais elle s'éloigne davantage de l'axe des x. Elle diffère plus de la courbe des camphorates sodiques, qui contient une section de moins. Ses cinq sections correspondent respectivement à des eaux mères ayant déposé: AB, de l'acide camphorique; BC, du tétracamphorate monolithinique; CD, du dicamphorate monolithinique; DE, du camphorate monolithinique; EF, du camphorate dilithinique. D'après ses données, les camphorates lithiniques, acides et suracides, sont dédoublés progressivement par l'eau en donnant finalement de l'acide libre et du camphorate dilithinique stable.

Camphorates d'ammonium. — La série des sels ammoniacaux correspond à la série des sels de sodium. Nous avons obtenu le camphorate diammonique (sel neutre), C¹º H¹¹ O⁴ (Az H¹)² + 2 H²O; le camphorate monoammonique, C¹º H¹⁵ O⁴ (Az H¹) + H² O (sel acide normal); et le tricamphorate monoammonique, C¹º H¹⁵ O⁴ (Az H⁴), 2 C¹º H¹⁶ O⁴ + 3 H² O (sel suracide). Les sels ammoniacaux et leurs solutions sont trop altérables pour qu'on ait pu exécuter sur eux des déterminations semblables à celles pratiquées sur les autres camphorates alcalins, dans le but de fixer leurs conditions d'existence. On a constaté, cependant, que les camphorates acides d'ammonium sont dissociés par l'eau comme les autres camphorates acides, c'est-à-dire en donnant finalement de l'acide libre et du camphorate neutre.

Camphorates de baryum. — Deux sels de baryum seulement ont été isolés : le camphorate barytique ou sel neutre C'OH'OBA+4HO, et le tétracamphorate barytique C'OH'OBA, 3 C'OH'OO, sel que, pour maintenir les analogies, nous appellerons incorrectement dicamphorate hémibarytique, C'OHOOBA, C'OHOO. La série des camphorates barytiques est donc plus simple que celles des camphorates alcalins. Il ne nous est pas arrivé d'obtenir le camphorate acide proprement dit; la solubilité du dicamphorate hémibarytique est tellement faible, que ce sel se sépare de

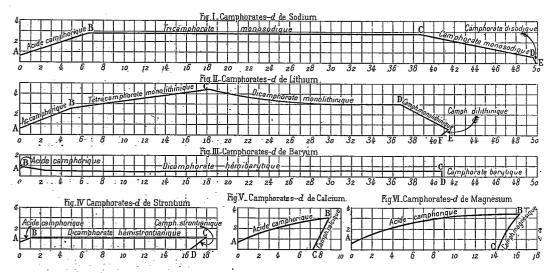


Fig. I à VI. - Conditions de formation de divers camphorates-d.

presque toutes les liqueurs rendues acides. Les conditions de formation des camphorates barytiques sont indiquées par le tracé ci-dessus (fig. III). Très différente de celles données pour les camphorates alcalins, cette courbe est des plus simples à cause du nombre faible des combinaisons cristallisées qu'elle comporte. Elle comprend 3 sections seulement: AB (e.-m. d'acide camphorique), section de faible étendue, inclinée vers l'axe des x; BC (e.-m. de dicamphorate hémibarytique), section parallèle à l'axe des x sur presque toute la longueur; CD (e.-m. de camphorate neutre), section fort courte et presque perpendiculaire à l'axe des x. En somme, les conséquences de la faible solubilité du dicamphorate hémibarytique dominent l'ensemble des phénomènes; dès qu'une solution de camphorate neutre de baryum est additionnée de plus de of, 4 d'acide camphorique pour 100, elle dépose des cristaux du sel peu soluble.

Il ressort de ces observations que le camphorate acide proprement dit ne présente nulle stabilité à l'égard de l'eau; elle le résout en camphorate neutre et dicamphorate hémibarytique, lequel est lui-même décomposable en camphorate neutre et acide camphorique.

Camphorates de strontium. — La série du strontium ressemble à celle du baryum; elle comprend seulement le camphorate strontianique (sel neutre) C<sup>10</sup>H<sup>14</sup>O<sup>4</sup>Sr + 4H<sup>2</sup>O, et le tétracamphorate strontianique C<sup>10</sup>H<sup>14</sup>O<sup>4</sup>Sr, 3 C<sup>10</sup>H<sup>16</sup>O<sup>4</sup>, ou dicamphorate hémistrontianique, C<sup>10</sup>H<sup>15</sup>O<sup>4</sup>Sr<sup>2</sup>, C<sup>10</sup>H<sup>16</sup>O<sup>4</sup>.

Le camphorate acide proprement dit n'a pu être obtenu.

Les déterminations établissant les conditions de formation de ces camphorates ont été représentées par une courbe (fig. IV), qui est plus courte que celle des camphorates barytiques, à cause de la moindre solubilité du sel neutre de strontium. Elle se compose de trois sections: AB (e.-m. d'acide camphorique); BC (e.-m. de dicamphorate hémistrontianique), section occupant presque toute la longueur du tracé; CD (e.-m. de camphorate strontianique).

Il résulte de ces observations que les camphorates acides de strontium sont dédoublés par l'eau en acide libre et camphorate neutre.

Camphorates de calcium. — Un seul sel de calcium a été isolé, le camphorate calcique (sel neutre), C<sup>10</sup> H<sup>14</sup> O<sup>4</sup> Ca. Nous n'avons pas réussi à préparer le sel acide dont Kemper a parlé: aucun sel acide ou suracide du calcium ne se forme dans les circonstances où prennent naissance les autres camphorates acides. A diverses températures, le camphorate calcique a été obtenu cristallisé avec 7<sup>mol</sup> d'eau, avec 4<sup>mol</sup> d'eau ou anhydre.

On a précisé les conditions d'équilibre d'une solution contenant à la fois du camphorate neutre de calcium et de l'acide camphorique; elles diffèrent beaucoup de celles observées pour les combinaisons métalliques précitées; elles ne se rapprochent que de celles du magnésium. L'établissement de la courbe qui les représente (fig. V) a exigé quelques précautions spéciales à cause des états multiples d'hydratation du sel neutre. La section AB (e.-m. d'acide camphorique) entre directement en contact avec la section BC (e.-m. de camphorate calcique), aucun sel acide n'ayant été observé. Les sels acides sont donc détruits par l'eau avec une grande facilité, en donnant de l'acide libre et du sel neutre.

Camphorates de magnésium. - Les faits sont analogues à ceux du calcium :

nous n'avons obtenu que le camphorate neutre de magnésium, C¹ºH¹⁴O¹Mg, et pas de sel acide. Ce sel neutre cristallise sous deux états d'hydratation : avec 5H²O et avec 14H²O. De la même manière que pour le sel de calcium, nous avons déterminé les conditions d'équilibre d'une solution contenant à la fois le camphorate neutre et l'acide camphorique. Les résultats, résumés dans la courbe ci-jointe (fig. VI), ressemblent beaucoup à ceux du sel de calcium. Le tracé se compose de deux lignes légèrement incurvées, formant entre elles un rebroussement accentué. La section AB (e.-m. d'acide camphorique) montre que la solubilité de l'acide camphorique s'accroît à mesure qu'augmente la proportion du sel neutre : il semble qu'un sel acide, jamais isolé, d'ailleurs, se forme dans le liquide et augmente la solubilité apparente des composants. La section BC (e.-m. de camphorate neutre) confirme cette indication. Ces circonstances établissent, dans tous les cas, la faible stabilité des sels acides de magnésium qui, au contact de l'eau, se résolvent en acide camphorique et sel neutre.

Camphorates de manganèse. — Deux combinaisons ont été observées : le camphorate manganique (sel neutre), C<sup>10</sup> H<sup>14</sup> O<sup>4</sup>Mn, qui cristallise, soit avec 1<sup>mol</sup> d'eau, soit avec 2<sup>mol</sup>, et le tricamphorate manganique, C<sup>10</sup> H<sup>14</sup> O<sup>4</sup>Mn, 2 C<sup>10</sup> H<sup>16</sup> O<sup>4</sup> + 4 H<sup>2</sup> O. Le second sel a, on le voit, une forme particulière; il résulte de l'union de 1<sup>mol</sup> de sel neutre avec 2<sup>mol</sup> d'acide camphorique. Ce sel suracide est dédoublé par l'eau en acide libre et sel neutre.

Camphorates de cobalt. — On a préparé le camphorate colbatique (sel neutre), C<sup>10</sup>H<sup>14</sup>O<sup>4</sup>Co, et le camphorate hémicobaltique (sel acide proprement dit), C<sup>10</sup>H<sup>15</sup>O<sup>4</sup>Co<sup>1/2</sup>. Le sel neutre existe à l'état hydraté (sel rose à 7<sup>mol</sup> d'eau), et à l'état anhydre (sel bleu). Le sel acide est dédoublable par l'eau en acide libre et sel neutre.

Camphorates de pipéridine. — Les sels de pipéridine ayant été trouvés cristallisables ont été comparés avec les camphorates métalliques. On a isolé le camphorate dipipéridinique (sel neutre), C'' H'' O' (C'H'' Az) + H'O. le camphorate monopipéridinique (sel acide), C'' H'' O' (C'H'' Az) + H'O.

L'évaporation à froid d'une solution aqueuse contenant les composants dans la proportion du sel acide, opérée en évitant la volatilisation de la pipéridine, fournit successivement des cristaux d'acide camphorique, de camphorate acide et finalement de camphorate neutre; ce fait établit que le

camphorate acide de pipéridine est dédoublable par l'eau en acide libre et sel neutre.

Le sel acide de quinoléine donne lieu à un dédoublement semblable.

Conclusions. — Deux conséquences des faits précédents présentent un intérêt particulier; résultant déjà de l'étude des camphorates de potassium, elles apparaissent plus nettes encore lorsqu'on envisage la généralité des camphorates. L'une, déjà établie par la Thermochimie, est que les camphorates neutres ou dimétalliques sont fort stables en présence de l'eau qui ne les dissocie pas; l'acide camphorique possède donc deux fonctions d'acide fort. L'autre est plus nouvelle: les camphorates acides, envisagés jusqu'ici comme des sels monométalliques, sont très peu stables sous l'action de l'eau; celle-ci les dédouble tous en acide libre et sel neutre dimétallique. Cette dernière conclusion conduit à considérer les camphorates acides comme résultant de l'union de l'acide camphorique avec le sel dimétallique, c'est-à-dire comme des combinaisons analogues aux sels acides des acides monobasiques.

La constance des faits observés sur l'acide camphorique nous a paru devoir présenter un caractère plus général encore. Elle nous a conduits à étudier au même point de vue les sels de certains acides nettement bibasiques, tels que les sulfates, les oxalates et les phtalates. Nos conclusions ont été trouvées applicables à tous les exemples examinés.

PARASITOLOGIE. — Infection naturelle du rat et de la souris au moyen de puces de rat parasitées par Herpetomonas Pattoni. Note de MM. A. LAVERAN et G. FRANCHINI.

Dans des Notes antérieures, nous avons montré qu'on pouvait provoquer des infections légères chez le rat et chez la souris en leur inoculant des Flagellés du tube digestif de la puce du chien, Ctenocephalus canis, ou de l'Anopheles maculipennis (1).

En poursuivant nos recherches sur cette question, nous avons constaté qu'on pouvait également infecter des rats et des souris avec les Flagellés de la puce du rat, Ceratophyllus fasciatus, identifiés par Chatton et Delanoë à Herpetomonas Pattoni Swingle (2) et avec les Flagellés connus sous le nom

<sup>(1)</sup> A. LAVERAN et G. FRANCHINI, Comptes rendus, séances du 1er septembre et du 4 novembre 1913.

<sup>(2)</sup> E. CHATTON et P. DELANOË, Soc. de Biologie 27 juillet 1912.

de Crithidia melophagi qui se rencontrent si fréquemment dans le tube digestif du Melophagus ovinus. Nous avons constaté en outre, et c'est sur ce dernier point que nous désirons attirer l'attention dans cette Note, que le rat et la souris peuvent être infectés naturellement au moyen des puces du

rat parasitées par Herp. Pattoni.

Nos expériences ont été faites avec des puces de rat d'un élevage que M. E. Chatton a mis, avec une grande obligeance, à notre disposition. L'élevage a été fait dans un grand cristallisoir contenant de la tourbe à la partie inférieure et du blé au-dessus. On entretient, dans ce cristallisoir, des rats ou des souris pour nourrir les puces. Les puces sont en si grand nombre que les rats servant à les nourrir ne tardent pas à succomber dans un état d'anémie profonde. Afin d'éviter la mort rapide des animaux, nous avons mis alternativement dans le cristallisoir, pendant 48 heures, deux rats et deux souris. Les puces ont été trouvées infectées de Flagellés dans la proportion de 1 sur 2 au mois de février 1914.

L'infection naturelle a été constatée chez deux rats blancs et chez deux souris blanches, soumis aux piqures des puces; nous résumons les obser-

vations de ces animaux.

1º Un rat qui a servi seul à la nourriture des puces pendant une quinzaine de jours est trouvé mort le 10 janvier 1914; il pèse 162<sup>5</sup>, la rate, fortement hypertrophiée, pèse 1<sup>5</sup>, 2<sup>5</sup>. Tous les tissus sont fortement anémiés. Parasites leishmanisormes dans le foie

2º Un rat est placé dans le cristallisoir aux puces, le 10 janvier 1914. L'examen du sang fait le 24 janvier, sur frottis colorés au Giemsa, révèle l'existence de petits parasites leishmaniformes, libres ou endoglobulaires. Le 26 janvier, le rat, très malade, est sacrifié; il pèse 1825; la rate, hypertrophiée, pèse 86c5; tous les tissus sont profondément anémiés; petits parasites leishmaniformes dans le foie; examen négatif de la rate et de la moelle osseuse.

3º Une souris est placée, le 18 janvier 1914, dans le cristallisoir aux puces; elle y fait plusieurs séjours; on constate qu'elle est fortement piquée par les puces. Le 11 février, la souris est très malade; excoriations du dos produites par les piqures des puces et par le grattage. La souris est sacrifiée le 11 février; elle pèse 145; la rate, hypertrophiée, pèse 165. Dans les frottis colorés du foie et de la rate, et surtout dans ceux de la moelle osseuse, on trouve de petits parasites leishmaniformes, des parasites plus grands, fusiformes et, dans le foie, quelques éléments flagellés.

4º Souris ayant fait, comme la précédente, plusieurs séjours dans le cristallisoir aux puces, à partir du 18 janvier 1914. Le 12 février, on constate, à l'examen du sang, l'existence d'éléments parasitaires endoglobulaires; les plus gros de ces éléments montrent, à côté du noyau, un centrosome. A la date du 15 février, la souris ne paraît

pas malade.

Ges infections naturelles des rats ou des souris ont pu être inoculées à des animaux

neufs, comme le prouvent les observations suivantes.

5º Un rat est inoculé, le 26 janvier 1914, dans le péritoine, avec le sang et le produit du broyage d'une partie du soie du rat qui fait l'objet de l'observation 2. Les 29 et 30 janvier, l'examen du sang, sur frottis colorés, révèle l'existence de petits éléments parasitaires libres ou endoglobulaires; une forme flagellée avec deux noyaux et un centrosome. Les 1er et 3 février, on constate de nouveau l'existence de parasites rares dans le sang. A la date du 15 février, le rat ne paraît pas malade.

Un rat inoculé avec le sang du rat 5 s'est infecté.

6º Une souris est inoculée, le 26 janvier 1914, dans le péritoine, avec le sang et le produit du broyage du foie du rat qui fait l'objet de l'observation 2. Le 2 février, l'examen du sang révèle l'existence de petits parasites leishmaniformes rares. La souris qui est malade est sacrifiée le 3 février; elle pèse 185; la rate, augmentée de volume, pèse 15%. Parasites leishmaniformes non rares dans le foie, très rares dans la rate. Une souris inoculée avec le sang du cœur de la souris 6 s'est infectée.

Chez les animaux inoculés directement avec les flagellés des puces, ou avec le sang et les organes broyés d'animaux parasités, l'infection est rapide, les parasites apparaissent dans le sang de 3 à 5 jours après l'inoculation; la période d'incubation est plus longue lorsque les animaux sont soumis aux piqures des puces; un des rats infectés naturellement était parasité 14 jours après avoir été placé dans le cristallisoir servant à l'élevage des puces (¹). Le début de l'infection est marqué par l'apparition de petites formes parasitaires, rares ou très rares, dans le sang.

Les animaux exposés d'une façon continue aux piqures de centaines de puces succombent rapidement à l'anémie, et l'action pathogène des parasites ne peut pas être constatée chez eux; chez les animaux qui ne sont soumis que passagèrement aux piqures des puces ou qui sont inoculés, soit avec les flagellés des 'puces, soit avec le sang et les organes broyés d'animaux parasités, cette action ne paraît pas douteuse, pour les flagellés des puces du rat, comme pour ceux des puces du chien (²).

A l'autopsie, on note une hypertrophie plus ou moins marquée de la rate; un rat de 162<sup>g</sup> avait une rate de 1<sup>g</sup>, 25 (Obs. 1); un rat de 182<sup>g</sup>, une rate de 86<sup>cg</sup> (Obs. 2).

Les parasites se trouvent principalement dans le sang, surtout au début de l'infection, et dans le foie; ils sont en général plus rares dans la rate et dans la moelle osseuse. Ils se présentent, dans les frottis colorés au Giemsa, sous différents aspects que l'on peut ramener aux types suivants:

1º Petits éléments, endoglobulaires ou libres, de forme ovalaire ou plus rarement

(2) Comptes rendus, séance du 4 novembre 1913, t. 157, p. 745.

<sup>(1)</sup> Il y aura lieu de rechercher si c'est la piqure des puces qui est infectieuse ou si l'infection se produit par la voie digestive, les rats et les souris mangeant les puces.

sphérique. Les éléments ovalaires mesurent 1\mu, 20 à 2\mu de long, sur 1\mu de large environ; les éléments sphériques ont 1\mu, 50 de diamètre en moyenne. Dans les plus petits de ces éléments, on ne distingue qu'un noyau; dans les plus gros on voit, à côté du noyau, comme dans les Leishmania, un blépharoplaste ou centrosome; un certain nombre de ces éléments sont en division par bipartition.

2º Éléments fusiformes, non flagellés, mesurant 4<sup>\mu</sup> à 5<sup>\mu</sup> de long, sur 1<sup>\mu</sup>, 25 de large environ, souvent incurvés; dans le protoplasme qui se colore en bleu pâle, on distingue

un noyau et un centrosome.

3º Éléments ovalaires ou sphériques de 5º de diamètre environ avec un flagelle de 10º à 12º de long; dans le protoplasme bleu pâle, on distingue un noyau et un centrosome auquel aboutit le flagelle. Quelques-uns de ces éléments sont en division.

Les expériences relatées dans cette Note ont été faites dans des conditions qui s'éloignent peu des conditions naturelles, ce qui nous paraît leur donner un intérêt particulier; les résultats de ces expériences sont évidemment favorables à l'opinion des Auteurs qui supposent que les trypanosomes des Vertébrés et les *Leishmania* ont pour origine les Flagellés des Invertébrés.

ÉLECTRICITÉ. — Sur l'influence du montage des transformateurs triphasés dans les transports d'énergie à haute tension. Note de M. André Blondel.

La Note très intéressante de M. Swyngedauw (¹) appelle l'attention sur les harmoniques 3 de la force électromotrice, qui peuvent prendre naissance dans les transformateurs à courant triphasé et traite un cas particulier important. Je crois utile, pour achever d'éclaircir cette question, de montrer l'influence du montage des transformateurs.

Il y a actuellement deux procédés pour transformer les courants triphasés : l'emploi de trois transformateurs monophasés et l'emploi d'un seul transformateur à trois noyaux magnétiques et trois enroulements triphasés.

Dans les deux cas, on est généralement obligé de grouper les enroulements à haute tension en étoile pour éviter l'emploi de fils trop fins (qu'exige le montage en triangle) et pour diminuer les difficultés d'isolement; car avec le montage en étoile, on peut se contenter, pour les diffé-

<sup>(1)</sup> Voir ci-après, p. 484.

rentes bobines haute tension, d'un isolement à la masse croissant à partir du centre de l'étoile.

Le cas de trois transformateurs séparés présente une différence importante par rapport au cas du transformateur à trois branches; c'est que, quel que soit le rang d'un terme harmonique dans les trois courants, les flux que ceux-ci produisent se ferment normalement par le noyau de fer doux comme le flux de l'harmonique principal; au contraire, dans le transformateur unique, les seuls flux qui puissent se fermer de cette manière sont ceux dont la somme totale est constamment nulle. Tel est le cas, par exemple, pour les harmoniques 1, 5, 7, et généralement pour tous les harmoniques non multiples de 3; au contraire, les flux produits par les harmoniques multiples de 3, étant constamment de phases concordantes dans les trois branches, ne peuvent se fermer les uns sur les autres, mais se ferment seulement par des fuites à travers l'air. De là, naissent des courants de Foucault intenses dans les bacs métalliques contenant ce genre de transformateurs, si l'on n'a pas soin d'établir des joints isolants verticaux dans le métal de ces bacs.

I. Alternateur alimentant directement une ligne aboutissant à un poste transformateur. — Lorsqu'un réseau est alimenté par un alternateur triphasé pour produire des forces électromotrices sinusoïdales pures de pulsation ω, les flux dans les transformateurs devraient être tels qu'ils produisent également des forces électromotrices sinusoïdales dans chaque phase; si le couplage des transformateurs est fait en triangle, le flux dans chaque noyau devrait être lui-même parfaitement sinusoïdal. Par suite de la saturation variable du fer pendant une alternance et des phénomènes d'hystérésis, le courant nécessaire pour produire un flux sinusoïdal ne peut pas être lui-même sinusoïdal, mais est une fonction de Fourier:

$$i = I_1 \sin \omega t + I_3 \sin (3 \omega t - \varphi_3) + I_5 \sin (5 \omega t - \varphi_5) + \dots$$

contenant toute une série de termes harmoniques dont l'importance relative varie suivant les propriétés du fer employé. Par exemple, d'après des relevés oscillographiques, que j'ai fait faire récemment sur un transformateur moderne de 100 kilowatts, on peut avoir pour un courant harmonique 1, égal à l'unité, un courant harmonique 3 de 18 pour 100, un courant harmonique 5 de 22 pour 100 et d'autres harmoniques supérieurs plus faibles (d'autres transformateurs donnant des résultats différents, cet exemple n'est donné que pour indiquer un ordre de grandeur).

Les courants harmoniques 3 sont produits par des flux parasites, qu'ils étouffent dans le transformateur.

Si les bobines des transformateurs à trois branches ou des groupes de trois transformateurs monophasés sont groupées en étoile, mises à la terre aux points neutres du transformateur et de l'alternateur, les conditions restent analogues puisque l'harmonique 3 peut circuler librement entre l'alternateur et le transformateur; le flux de chaque branche reste sinusoïdal, si l'on peut négliger les chutes de tension des harmoniques 3 dans l'alternateur. Sinon, ces variations mettent un peu la capacité en jeu, comme me l'a suggéré M. Swyngedauw.

Si l'on vient à supprimer la mise à la terre de l'étoile du transformateur (ou des transformateurs), les courants harmoniques multiples de 3 ne peuvent exister (sauf les petits courants dus à la capacité des enroulements par rapport à la terre), puisqu'ils sont de même phase; les seuls courants qui puissent circuler sont ceux des autres harmoniques, grâce au fait que leur somme est toujours nulle. Il en résulte que les flux de chaque branche, étant produits par la série de Fourier précédente diminuée des termes harmoniques multiples de 3, ne seront plus sinusoïdaux, mais contiendront des termes harmoniques de tous les indices multiples de 3; ce sont ceux qui auraient été compensés par les courants magnétisants qui manquent. Il en résulte dans chaque branche de l'étoile des forces électromotrices harmoniques multiples de 3, mais qui n'apparaissent pas entre les fils de phase, parce qu'elles sont détruites deux à deux dans les deux branches de l'étoile. Ces forces électromotrices ne donnent lieu à aucun courant sensible, parce que le centre de l'étoile transformatrice est isolé; elles ne sont donc pas dangereuses.

Les conditions changent quand on isole le point neutre de l'alternateur et qu'on met à la terre celui du ou des transformateurs; alors les forces électromotrices, dues à l'absence des courants harmoniques peuvent produire dans chaque branche un échange de courant entre la terre et les fils conducteurs par suite de la capacité entre la terre et ces fils, qui constitue une fermeture du circuit; il y a des oscillations de courant de fréquence 3 ou multiples de 3 entre la terre et la ligne, et l'intensité de ces courants dépend de la capacité mise en jeu et de la self-induction du ou des transformateurs. Cette self-induction est très grande si l'on emploie trois transformateurs séparés, bien plus petite si l'on emploie des transformateurs uniques à trois noyaux. C'est dans ce cas surtout qu'on peut considérer les transformateurs comme des générateurs d'harmonique 3.

II. Alternateur alimentant la ligne par un transformateur élévateur. —

C'est le cas traité par M. Swyngedauw. Si l'alternateur est en étoile non reliée à la terre, son transformateur se comporte comme le transformateur

récepteur considéré ci-dessus.

Si l'étoile de l'alternateur est reliée à celle du transformateur, l'harmonique 3 est amorti, si la self de l'alternateur est négligeable. Dans le cas contraire, tout se passe comme si les circuits haute tension du ou des transformateurs élévateurs, ayant du côté haute tension une self de fuite  $L_s$  entre enroulements en harmonique 3, étaient reliés à la terre, chacun par l'intermédiaire d'une réactance égale à celle d'une phase de l'alternateur  $L_s$  multipliée par le carré du rapport de transformation, soit donc  $L_a \left(\frac{N_2}{N_t}\right)^2$ ; soient C la capacité d'un des fils de ligne par rapport à la terre,  $\omega$  la pulsation, L la self-induction totale (induction mutuelle comprise) de chaque fil de ligne, les condensateurs pouvant être supposés placés au milieu de cette dernière, la condition de résonance sera

$$(3\omega)^2 \left[\frac{L'}{2} + L_{\text{s}} + L_{\alpha} \left(\frac{N_2}{\overline{N_1}}\right)^2\right] C = \iota \text{.}$$

Pour éviter les inconvénients de ces harmoniques, il paraît difficile de recourir à la mise en triangle des circuits haute tension pour les motifs indiqués plus haut; d'autre part, la mise à la terre des deux points neutres augmente dans une certaine mesure les chances d'interruption de service lors d'accidents à l'isolement des lignes; enfin la mise à la terre du point neutre de l'alternateur seul a l'inconvénient déjà signalé de faire résonner les harmoniques 3 de l'alternateur.

A notre avis, les deux meilleurs moyens de protéger sans ces inconvénients les transports d'énergie contre les harmoniques 3 sont :

1° Le montage américain employé actuellement dans la plupart des bonnes installations existantes et qui consiste dans l'emploi de transformateurs (ou groupe de transformateurs) de départ et d'arrivée ayant tous deux leurs circuits de basse tension couplés en triangle et leurs circuits haute tension couplés en étoile. Les circuits basse tension, dans lesquels les flux harmoniques 3 (ou multiples de 3) produisent des forces électromotrices concordantes, jouent le rôle de véritables amortisseurs par rapport à ces flux (¹).

<sup>(1)</sup> L'emploi, à la station de départ, d'un transformateur de ce genre, a en outre l'avantage de court-circuiter sur ce transformateur les harmoniques multiples de 3 de la force électromotrice de l'alternateur quand ce dernier est en triangle; ce court-circuitage est surtout efficace lorsque le transformateur est du type unique à trois noyaux, qui réduit beaucoup l'impédance par rapport à ces harmoniques.

2º L'emploi d'un fil d'équilibre métallique isolé, réunissant les points neutres des enroulements haute tension du poste de départ et du poste d'arrivée. Ce fil d'équilibre rend indépendants les flux des trois noyaux et leur permet d'être sinusoïdaux; il court-circuite, d'autre part, les forces électromotrices harmoniques 3 ou multiples de 3. Il a donc tous les avantages de la double mise à la terre sans en avoir les inconvénients.

Si l'on a soin que l'alternateur ne présente que de très faibles harmoniques 3 (ou multiples de 3), ce qui est facile en formant, par exemple, chaque phase d'un nombre d'encoches multiple de 3, les courants harmoniques 3 seront assez peu intenses pour n'exiger qu'un fil de retour de section beaucoup plus réduite que celle des fils de phase.

Ce fil de retour peut être placé soit dans l'axe du câble triphasé, soit sous forme d'une armature de cuivre entourant le câble sous l'armature en fer, la self-induction du câble par rapport à l'harmonique 3 est alors réduite et n'est influencée en rien par l'armature de fer.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur la constitution des chlorures de cyanogène gazeux et liquide. Note (¹) de MM. V. Grignard et E. Bellet.

Les recherches que nous avons entreprises sur les synthèses de nitriles, par l'action du chlorure de cyanogène gazeux et du cyanogène sur les organomagnésiens (²), seront publiées prochainement, dans leur ensemble, aux *Annales de Chimie*, mais nous désirons dès maintenant signaler la contribution qu'elles apportent à la discussion de la constitution des chlorures de cyanogène gazeux et liquide.

On sait que ces deux corps se comportent, en présence des réactifs minéraux, de façon tellement identique, qu'on n'a pu, jusqu'à présent, les différencier et qu'on a même émis l'hypothèse qu'il s'agissait d'un composé unique liquide, accidentellement maintenu, dans certains cas, à l'état gazeux par une impureté inconnue.

Cependant, lorsque nous avons voulu étudier le mécanisme de la réaction des organomagnésiens sur le chlorure de cyanogène gazeux, nous avons été amenés à nous demander si ce chlorure possédait la forme nitrile ou la

<sup>(1)</sup> Reçue dans la séance du 9 février 1914.

<sup>(2)</sup> V. GRIGNARD, Comptes rendus, 1911, t. 152, p. 388. — V. GRIGNARD et E. BELLET, Comptes rendus, 1912, t. 155, p. 44.

forme carbylamine et nous avons remarqué immédiatement, qu'entre les points d'ébullition du chlorure gazeux  $(-15^{\circ})$  et du chlorure liquide  $(+15^{\circ},5)$ , la différence était de même ordre qu'entre les premiers termes des nitriles et les carbylamines correspondantes. Ceci permet déjà d'entrevoir comme possible que le chlorure liquide représente la forme nitrile,  $CI - C \equiv N$ , et le chlorure gazeux, la forme carbylamine, = C = N - Cl ou  $C \equiv N - Cl$ .

Or toutes les réactions étudiées jusqu'ici sur les halogénures de cyanogène, conduisent à rejeter la forme nitrile; il faudrait donc admettre, pour suivre l'hypothèse précédente, que, sous l'influence des réactifs minéraux, le chlorure gazeux est stable, tandis que le liquide se tautomérise complétement, ce qui n'a rien d'invraisemblable. Voyons maintenant les résultats de nos expériences.

Quand on fait réagir les organomagnésiens sur les halogénures de cyanogène, on observe deux réactions bien différentes :

1° L'iodure de cyanogène donne uniquement le dérivé iodé du radical organique; ce fait peut s'exprimer par la réaction suivante :

$$(CN) I + RMgX = RI + (CN) MgX.$$

L'expérience montre, en effet, que l'iodure RI est libre dans la solution éthérée; et ce résultat s'accorde le mieux avec la forme carbylamine, généralement admise, puisque l'on sait que l'halogène fixé à l'azote est plus facilement mobile que lorsqu'il est soudé au carbone.

2º Le chlorure de cyanogène gazeux, au contraire, donne, avec les magnésiens gras ou aromatiques, très peu du dérivé chloré correspondant et surtout le nitrile (¹). Mais avec le bromure de cyclohexyl-magnésium (et probablement avec les autres magnésiens cyclaniques), il se comporte de manière inverse; il conduit surtout, en effet, au chlorocyclohexane (60 pour 100), avec très peu de nitrile hexahydrobenzoïque (5 pour 100). Cette variation si nette dans les proportions relatives des deux réactions, suivant le magnésien employé, nous conduit à admettre, pour le chlorure de cyanogène, la possibilité d'une tautomérisation partielle; l'une des formes donnant le dérivé chloré et l'autre forme, le nitrile.

Cherchons, en effet, à expliquer la seconde réaction. L'expérience montre qu'il ne s'agit plus, ici, d'une double décomposi-

<sup>(1)</sup> Le bromure de cyanogène donne généralement une réaction intermédiaire entre le chlorure et l'iodure, mais il se forme surtout le dérivé bromé.

tion, comme l'un de nous l'avait d'abord admis (loc. cit.):

$$RMgX + Cl(CN) = RCN + ClMgX$$
.

Il se fait en réalité un complexe d'addition très stable, puisque dans le cas du bromo-benzène-magnésium, nous avons pu chauffer jusqu'à 180°-190°, dans le vide, sans mettre le nitrile en liberté. En revanche, l'hydrolyse libère immédiatement le nitrile, avec de bons rendements (80 pour 100 dans l'exemple précédent). Examinons quelle peut être la constitution de ce complexe. Avec la forme nitrile on aura

(1) 
$$R \\ Cl - C = N - MgX$$

et avec les deux formes carbylamine

(II) 
$$CI - N = C \left\langle \begin{array}{c} R \\ MgX \end{array} \right\rangle$$

ou

(III) 
$$Cl - N \equiv C - R.$$

$$MgX$$

On reconnaît aisément qu'il n'y a pas d'autres possibilités que celles exprimées par ces formules.

Malgré son aspect séduisant, la troisième formule est certainement la moins vraisemblable, car un pareil complexe perdrait MgXCl avec la plus grande facilité.

Pour choisir entre les deux autres formules, faisons réagir sur le complexe une nouvelle molécule d'organomagnésien. Après réaction vers 80°, l'hydrolyse ménagée donne une cétimine (') qui, par fixation d'une seconde molécule d'eau, fournit une cétone (2) et de l'ammoniac. On voit immédiatement que ces résultats ne peuvent s'expliquer simplement qu'avec la

<sup>(1)</sup> Ges cétimines isolables ont été signalées, pour la première fois, dans la Thèse d'Université de M. Bellet (Nancy, 15 février 1913), quelques mois avant la très intéressante étude systématique qui en a été faite par MM. Moureu et Mignonac (Comptes rendus, 16 juin).

<sup>(2)</sup> Notons en passant qu'il y a là une nouvelle méthode de synthèse de cétones qui ne se confond pas avec celle de M. Blaise, au moyen des nitriles, et qui fournit d'ailleurs, dans certains cas, de bien meilleurs rendements.

formule (I) et de la manière suivante :

$$R_{1}MgX + CI - C = NMgX = MgXCI + \frac{R}{R_{1}}C = NMgX,$$

$$R_{1}C = NMgX + H^{2}O = MgX.OH + \frac{R}{R_{1}}C = NH \rightarrow \frac{R}{R_{1}}CO.$$

Nous sommes donc amenés à conclure que le chlorure de cyanogène gazeux réagit sous la forme nitrile pour donner des nitriles et sous la forme carbylamine pour donner des dérivés halogénés (¹). Ceci veut dire, si le chlorure gazeux possède bien, à l'état libre, la forme carbylamine, qu'il est tautomérisé par les organomagnésiens : très rapidement et presque entièrement par les magnésiens gras et aromatiques, lentement, au contraire, par le bromure de cyclohexyl-magnésium.

Cette dernière circonstance nous a permis de différencier le chlorure de cyanogène liquide de son isomère gazeux. Si l'on fait réagir, en effet, sur le chlorure liquide ou sur le gazeux, un magnésien du premier groupe, comme le bromobenzène-magnésium, l'action isomérisante de celui-ci va très rapidement aboutir au même état d'équilibre entre les deux formes et l'on devra obtenir le même résultat dans les deux cas; le rendement en nitrile benzoïque est, en effet, exactement le même (80 pour 100). Mais si l'on opère avec le magnésien cyclanique, la tautomérisation étant relativement lente, la forme primitive aura le temps de réagir partiellement avant de s'être isomérisée et l'on devra, par suite, obtenir une plus grande proportion de nitrile avec le chlorure liquide qu'en partant du chlorure gazeux. C'est ce que l'expérience a confirmé : en opérant exactement dans les mêmes conditions, le rapport moléculaire du chlorocyclohexane obtenu, au nitrile hexahydrobenzoïque, a été, avec le chlorure de cyanogène gazeux,  $\frac{RCl}{RCN}$  = 12, et avec le chlorure liquide,  $\frac{RCl}{RCN}$  = 3,1. La différence est manifeste et il ne peut guère y avoir de doute, maintenant, que nous sommes en présence de deux isomères : le chlorure liquide étant le nitrile chloroformique et le chlorure gazeux, la carbylamine isomère. Quant au bromure et à l'iodure de cyanogène, ils n'existent vraisemblablement, à l'état libre, que sous la forme carbylamine.

<sup>(1)</sup> Cette interprétation paraît préférable à celle admise au début (Conférence de M. Grignard à la Société chimique, 1913, p. xxv).

Mais, tandis qu'en présence des réactifs minéraux, la forme carbylamine est seule stable, les organomagnésiens tendent à créer, entre les deux formes du chlorure et du bromure, un état d'équilibre variable, d'ailleurs, avec les corps en présence.

Remarquons que nos résultats peuvent s'interpréter avec la même facilité si l'on adopte, pour l'une des formes du chlorure de cyanogène, la formule cyclique Cl, proposée par Gutmann (1). Mais il n'est sans doute pas

inutile de souligner que la formule analogue  $\stackrel{C}{\underset{\parallel}{\parallel}}=\stackrel{C}{\underset{\parallel}{\parallel}}$ , proposée récemment,

pour le cyanogène, par Dixon et Taylor (2), s'adapte beaucoup mieux que la formule habituelle à l'explication des réactions organomagnésiennes, comme nous le montrerons dans le Mémoire d'ensemble.

M. MARCHAL fait hommage à l'Académie d'un Mémoire intitulé : Contribution à l'étude de la biologie des Chermes.

## MÉMOIRES LUS.

Un nouveau système de halage funiculaire électrique des bateaux (3); par M. Ed. Imbeaux.

Si la question du halage mécanique sur les canaux n'a pas été jusqu'ici bien résolue, ce n'est pas qu'il ait manqué de chercheurs pour étudier ce problème intéressant. Parmi les moyens proposés (touage sur chaîne noyée, remorquage par tracteur flottant ou roulant sur berge, propulsion par hélice immergée ou aérienne, halage funiculaire, etc.), il semble que le halage funiculaire seul donne une solution générale, en ce sens qu'il permet d'utiliser sans modification, d'une part, le matériel flottant, d'autre part le canal lui-même, quels que soient les obstacles placés sur les berges

<sup>(1)</sup> D. ch. Ges., 1909, p. 3628.

<sup>(2)</sup> J. chem. Soc., 1913, p. 980.

<sup>(3)</sup> Mémoire lu dans la séance du 9 février 1914.

(ponts, tunnels, ouvrages d'art, etc.). Dès 1867, Troll et Menier prenaient un brevet à ce sujet; mais ce n'est qu'en 1887 que Maurice Levy, avec l'aide de M. Pavie, parvint à des dispositions pratiques permettant d'exploiter le halage funiculaire sur la Marne et les canaux de Saint-Maur et de Saint-Maurice.

Les résultats obtenus par Maurice Levy furent si intéressants que l'Académie des Sciences fut saisie de la question, et que plusieurs de ses membres allèrent visiter les installations de Saint-Maur.

A l'heure actuelle, ces installations ne fonctionnent plus; mais les dispositifs imaginés par Maurice Levy sont encore utilisés au tunnel du Mont-de-Billy (canal de l'Aisne à la Marne), et si l'emploi ne s'en est pas généralisé, cela tient à ce que l'inventeur a dû employer, faute de mieux, des moteurs à vapeur. Il est, en effet, facile de concevoir que si l'on veut obtenir du système toute la souplesse voulue, il faut que chaque câble sans fin ait une longueur relativement limitée, et comme il est nécessaire d'avoir un moteur par câble sans fin, on était conduit à multiplier le nombre des moteurs; or, les machines à vapeur sont coûteuses, d'une puissance peu élastique et nécessitent un personnel spécial : ce fut la pierre d'achoppement du système.

Cet état de choses se trouve complètement modifié par les progrès de l'électricité, qui permet de transporter l'énergie tout le long d'un canal et de multiplier à volonté le nombre des moteurs; ces moteurs sont, en plus, très bon marché, simples et rustiques, ont une grande élasticité (pouvant comme le cheval donner le coup de collier), ne nécessitent aucune surveillance et permettent enfin d'obtenir l'énergie motrice à un prix très bas. La plus grave objection au système de Maurice Levy se trouve donc levée.

C'est dans ces conditions que mon Service a cru devoir s'intéresser à deux essais effectués sur le canal de la Marne au Rhin par la Compagnie Générale Électrique de Nancy: les résultats m'en ont semblé assez intéressants pour mériter, d'une part, d'être portés à la connaissance de l'Académie, d'autre part, d'amener l'Administration des Travaux publics à faire une application du système au service commercial dans une partie du canal spécialement difficile.

Description du procédé. — Sur une berge (ou sur les deux si l'intensité du trasic le justisse), on dispose une série de câbles sans sin, actionnés chacun par un cabestan mû par moteur électrique; l'ensemble d'un cabestan et d'un câble sans sin forme une section. La section a, selon l'intensité du

trafic, une longueur variant de 300<sup>m</sup> à 500<sup>m</sup>, et les cabestans sont calculés de manière à donner aux bateaux une vitesse variant, selon la jauge, entre 3<sup>km</sup> et 4<sup>km</sup> à l'heure.

Le bateau à haler est amarré au câble sans fin par les soins d'un convoyeur qui circule sur la berge et joue à peu près le rôle du charretier actuel; ce convoyeur met ensuite le cabestan en route, et le bateau est tiré tout le long de la section; arrivé à l'extrémité du câble, le convoyeur arrête le cabestan (ce qui peut se faire de l'une ou l'autre extrémité de la section, ainsi que de certains points intermédiaires), puis il détache l'amarre qu'il attache ensuite au câble de la section suivante, dont il met le cabestan en route, et ainsi de suite.

Les bateaux peuvent circuler dans les deux sens, puisqu'il suffit, selon le sens de marche, d'attacher l'amarre à l'un ou l'autre brin du câble sans fin. Le croisement de deux bateaux cheminant en sens inverse se fait pendant qu'on passe les amarres de l'une à l'autre section et, ainsi, ne donne lieu à aucune difficulté spéciale, étant entendu qu'à chaque câble sans fin n'est attaché qu'un seul bateau cheminant dans l'un ou l'autre sens. En service normal, il y a donc sur le canal deux files de bateaux circulant en sens inverse, files dont les éléments de chacune se trouvent à une distance égale à deux fois la longueur d'une section; les éléments d'une file sont à un moment donné solidaires des cabestans d'ordre impair, les éléments de l'autre étant solidaires de ceux d'ordre pair; après un croisement, l'inverse a lieu.

Pour les écluses, le système de halage est le même, à cette différence près que la vitesse du câble est réduite, afin que le bateau puisse manœuvrer dans l'écluse sans risque d'accident.

Ce qui caractérise le système, c'est sa très grande simplicité et, partant, la faible immobilisation de capitaux pour son installation. Il n'y a ni rails à installer sur la berge, ni locomotive, ni ligne spéciale d'amenée de courant, ni sous-stations de transformation, ni personnel spécial pour la conduite des appareils, ni enfin aucune modification à apporter au matériel flottant, le halage se faisant dans des conditions bien semblables à la traction animale.

L'application du système peut être faite avec fruit, non seulement dans les canaux à trafic très intense, comme les canaux du Nord ou de Saint-Quentin, mais aussi dans ceux d'un tonnage moins élevé, comme celui de la Marne au Rhin; de plus, ce système peut être installé sans modification aucune des ouvrages d'art existants, ponts ou tunnels, et sur des chemins

de halage de très faible largeur (ce qui est le cas pour les canaux de l'Est). La modicité du prix d'établissement (20000<sup>fr</sup> par kilomètre) assure au nouveau système un grand avantage, car les charges d'intérêt du capital et d'amortissement jouent le rôle principal dans le prix de revient du halage mécanique. Des expériences faites, on peut tirer cette conclusion qu'avec ce système le prix de revient du halage serait, selon les cas, de 20 à 40 pour 100 meilleur marché qu'avec la traction animale et, qu'en outre, on gagnerait près de moitié du temps des transports actuels.

Installation d'essai de Jarville. — Ces dispositifs ont été mis au point, en 1910, dans une première installation à Jarville, près Nancy. Deux sections avaient été installées, l'une desservant une écluse, l'autre une portion de bief. On disposait de courant continu, qui était transformé en alternatif au moyen d'un groupe convertisseur; des dispositifs spéciaux permettaient de faire varier la vitesse du groupe convertisseur et, partant, la fréquence du courant alternatif, ainsi que la vitesse des cabestans, et d'étudier, tout à la fois, la tenue des bateaux et l'effort nécessaire pour différentes vitesses. Divers perfectionnements de détail ont été faits pendant la durée des essais (une année).

Installation du souterrain de Mauvages. — Le grand souterrain de Mauvages, sur le canal de la Marne au Rhin, se trouvant en mauvais état, on y procède actuellement à d'importants travaux de réfection. L'exécution en est rendue d'autant plus délicate qu'il s'agit de ne pas interrompre le service de la batellerie : il faut donc ouvrir à la circulation le tunnel quotidiennement pendant quelques heures, puis faire pénétrer les rames de bateaux apportant l'outillage et les matériaux; on met ensuite à sec une section d'environ 200<sup>m</sup>, après avoir constitué deux barrages au moyen de bateaux-portes spéciaux échoués dans des rainures pratiquées ad hoc en travers du canal. A la fin de la journée, ces barrages sont relevés et la rame est ramenée à l'extérieur du souterrain, pour permettre à nouveau le passage des bateaux de commerce.

Il y avait de grandes difficultés à assurer dans le tunnel la circulation des rames de bateaux à outillage et matériaux et celle des bateaux spéciaux transportant le personnel nécessaire, en raison de ce qu'on ne pouvait y faire pénétrer aucun tracteur roulant ou flottant (puisqu'on démolit le chemin de halage). MM. Fougerolle frères, entrepreneurs, recoururent alors au halage funiculaire électrique, et demandèrent à la Compagnie Générale Électrique d'équiper le souterrain et ses abords (7<sup>km</sup>). L'instal-

lation donne toute satisfaction: elle permet de tractionner à une vitesse de 3<sup>km</sup> à l'heure une rame de trois ou quatre bateaux chargés d'outilèage et de matériaux, et à une vitesse de 6<sup>km</sup> à 8<sup>km</sup> des bateaux amenant chacun une centaine d'ouvriers sur les chantiers. A Mauvages, on a notamment triomphé des difficultés qu'offraient des courbes d'assez faible rayon, et l'on a réussi à supprimer presque complètement l'effet de vrillage des câbles.

Installation projetée au souterrain de Foug et abords. — Ces résultats encourageants ont attiré l'attention de l'Administration des Travaux publics, et mon Service a proposé l'application du système dans une partie de canal où la traction est lente et difficile, le souterrain de Foug (à section très rétrécie, avec effet de pistonnage intense) et ses abords immédiats. Il s'agit d'une longueur d'environ 5<sup>km</sup>, comprenant une portion de 2<sup>km</sup>, 5 du grand bief côté Marne, le souterrain proprement dit et trois écluses situées très près l'une de l'autre à la sortie côté Rhin.

Une décision ministérielle ayant prescrit la mise à l'enquête du projet, et tous les gros usagers du canal ayant appuyé fortement la chose, tout porte à croire que l'installation sera exécutée en 1914. L'exploitation en serait faite par l'Office national de la Navigation, l'entretien et la surveillance des engins électriques étant assurés pendant 3 ans par la Compagnie Générale Électrique (qui ferait naturellement la fourniture et la pose).

Conclusion. — Les expériences faites et l'installation actuelle de Mauvages ont mis en lumière tout l'intérêt que présente le halage funiculaire électrique des bateaux. Les dispositifs conçus de la façon la plus rationnelle par Maurice Levy n'ont pu être généralisés immédiatement, faute d'un moteur convenable, la machine à vapeur ne se prêtant pas bien à cette application; mais l'énergie électrique, qui est fournie présentement à bas prix sous forme de courant alternatif sur presque tous les points de la France, permet d'utiliser des moteurs parfaitement appropriés au halage funiculaire, à savoir les moteurs asynchrones à champ tournant, de telle sorte que rien ne semble s'opposer actuellement à la généralisation des procédés de Maurice Levy, généralisation dans laquelle les transports par eau paraissent devoir trouver un très grand bénéfice de temps et d'argent, et la France une meilleure utilisation de son beau réseau de navigation intérieure.

### COMMISSIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination de Commissions de prix, chargées de juger les Concours de l'année 1914. Le dépouillement du scrutin donne les résultats suivants:

MÉDECINE ET CHIRURGIE: Prix Montyon, Barbier, Bréant, Godard, du baron Larrey, Bellion, Mège. — MM. Bouchard, Guyon, d'Arsonval, Laveran, Dastre, Charles Richet, Chauveau, Guignard, Roux, Labbé, Henneguy.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Delage, Landouzy.

Physiologie: Prix Montyon (Physiologie expérimentale), Philipeaux, Lallemand, La Caze, Martin-Damourette, Pourat. — MM. Chauveau, Bouchard, d'Arsonval, Roux, Laveran, Dastre, Henneguy.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Perrier, Guignard.

Cette Commission est également chargée de présenter une question de prix Pourat pour l'année 1916.

Prix Montyon (Statistique). — MM. de Freycinet, Halon de la Goupillière, Darboux, Émile Picard, Carnot, Labbé, le prince Bonaparte. Ont obtenu ensuite le plus de suffrages: MM. Bertin, Tisserand.

Prix Binoux (Histoire des Sciences). — MM. Ph. van Tieghem, Darboux, Grandidier, Émile Picard, Appell, Bouvier, Bigourdan.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. De Launay, Duhem.

Médaille Arago, Médaille Lavoisier, Médaille Berthelot. – MM. Appell, E. Perrier, Darboux, Ph. van Tieghem.

Prix Henri Becquerel, Gegner, Lannelongue, Gustave Roux, Trémont. — MM. Appell, E. Perrier, Darboux, Ph. van Tieghem, Émile Picard, Zeiller.

### CORRESPONDANCE.

M. le Secrétaire Perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1º Recueil de l'Institut botanique Leo Errera, publié par Jean Massart. Tome IX.

2º Exploration scientifique du Maroc, organisée par la Société de Géographie de Paris. Premier fascicule: Botanique (1912), par C.-J. PITARD.

3° Le fascicule I (Mémoires) des Annales du Bureau central météorologique de France, publiées par A. Angor.

4° R.-W. Woop. Optique physique, traduit de l'anglais par H. Labrouste et H. Vigneron. Tome II: Étude des radiations. (Présenté par M. E. Bouty.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur la meilleure approximation des fonctions analytiques possédant des singularités complexes. Note de M. Serge Bernstein, présentée par M. Émile Picard.

I. Dans une Communication que j'ai eu l'honneur de faire à l'Académie le 26 novembre 1912, j'ai déterminé la valeur asymptotique de la meilleure approximation sur le segment (-1, +1) d'une fonction analytique dans le cas où elle n'admet qu'un point singulier réel sur son ellipse de convergence (les singularités extérieures à cette ellipse n'influent pas sur la valeur asymptotique). Je me propose d'élucider à présent le cas, qu'on peut considérer comme général, où la fonction possède deux points singuliers conjugués sur l'ellipse de convergence.

Soit d'abord

$$f(x) = \mathbf{A} \left[ \frac{e^{i\theta}}{x - a} + \frac{e^{-i\theta}}{x - a'} \right] + \mathbf{H}(x),$$

où A est un nombre positif, a et a' sont deux nombres complexes conjugués que nous mettons sous la forme

$$a = \frac{1}{2} \left[ R e^{i\varphi} + \frac{e^{-i\varphi}}{R} \right], \quad a' = \frac{1}{2} \left[ R e^{-i\varphi} + \frac{e^{i\varphi}}{R} \right], \quad R > 1,$$

et H(x) est une fonction holomorphe à l'intérieur de l'ellipse (de convergence) ayant (-1, +1) pour foyers et R pour demi-somme des axes.

et

En désignant par  $E_n f(x)$  la valeur asymptotique de la meilleure approximation de f(x) sur le segment (-1,+1) par des polynomes de degré n, on a

(1) 
$$E_{n}f(x) = \frac{4A}{R^{n}\left(R^{2} + \frac{I}{R^{2}} - 2\cos 2\varphi\right)} \times \begin{cases} \frac{R^{2}\cos(\overline{n+2}\varphi - \theta) + \frac{1}{R^{2}}\cos(\overline{n-2}\varphi - \theta) - 2\cos(n\varphi - \theta)}{R^{2} + \frac{I}{R^{2}} - 2\cos 2\varphi} \\ \pm \sqrt{\left[\frac{R^{2}\cos(\overline{n+2}\varphi - \theta) + \frac{1}{R^{2}}\cos(\overline{n-2}\varphi - \theta) - 2\cos(n\varphi - \theta)}{R^{2} + \frac{1}{R^{2}} - 2\cos 2\varphi}\right]^{2} + \frac{4\sin^{2}\varphi}{\left(R - \frac{1}{R}\right)^{2}}} \end{cases}$$

(le signe devant le radical est toujours celui du premier terme).

II. Une discussion facile de la formule (1) permet de distinguer trois cas :

1° Pour  $\varphi$  incommensurable avec  $\pi$ , le produit  $R^n E_n f(x)$  s'approche indéfiniment de toutes les valeurs comprises entre les deux limites

$$\frac{\frac{4A}{R^{2} + \frac{I}{R^{2}} - 2\cos{2\varphi}} \left[ I + \sqrt{I + \frac{4\sin^{2}\varphi}{\left(R - \frac{I}{R}\right)^{2}}} \right] \\
\frac{8A|\sin\varphi|}{\left(R^{2} + \frac{I}{R^{2}} - 2\cos{2\varphi}\right) \left(R - \frac{I}{R}\right)};$$

2° Pour  $\varphi$  commensurable avec  $\pi$ , le produit  $R^n E_n f(x)$  reprend périodiquement plusieurs valeurs déterminées (qui dépendent de  $\theta$ ) comprises entre ces deux limites;

3º Pour  $\varphi = 0$ , le produit  $R^n E_n f(x)$  [conformément à la formule (5) de ma Note citée] est constant.

Ainsi, par exemple, si  $\varphi = \frac{\pi}{2}$ , on aura, p et q étant des nombres réels quelconques,

(2) 
$$\begin{cases} (1+\sqrt{2})^n E_n\left(\frac{p\,x+q}{x^2+1}\right) = \frac{1}{4} \left[|p| + \sqrt{2\,p^2+q^2}\right] & \text{(pour } n \text{ pair),} \\ (1+\sqrt{2})^n E_n\left(\frac{p\,x+q}{x^2+1}\right) = \frac{1}{4} \left[|q| + \sqrt{2\,q^2+p^2}\right] & \text{(pour } n \text{ impair).} \end{cases}$$

III. En appliquant l'une ou l'autre des méthodes (1) que j'ai données, lorsque le point singulier est réel, on passe au cas où les points a et a' sont des pôles d'un ordre k quelconque. On trouve ainsi le résultat suivant : Si la fonction f(x) admet deux pôles conjugués a et a', d'ordre k, sur l'ellipse de convergence, les termes d'ordre le plus élevé étant

$$\frac{e^{-i\theta}}{(\dot{x}-a)^k} + \frac{e^{-i\theta}}{(\dot{x}-a')^k}$$

on a

(3) 
$$E_n f(x) = \frac{2^{k+1}n^{k-1}}{(k-1)! R^n \left(R^2 + \frac{1}{R^2} - 2\cos 2\varphi\right)^{\frac{k+1}{2}}} \left[L + \sqrt{\frac{L^2 + \frac{4\sin^2\varphi}{\left(R - \frac{1}{R}\right)^2}}{\left(R - \frac{1}{R}\right)^2}}\right],$$

$$L = \left| \frac{R^2 \cos(\overline{n+2} \varphi + \overline{k-1} \psi - \theta) + \frac{1}{R^2} \cos(\overline{n-2} \varphi + \overline{k-1} \psi - \theta) - 2 \cos(n \varphi + \overline{k-1} \psi - \theta)}{R^2 + \frac{1}{R^2} - 2 \cos 2 \varphi} \right|$$

l'angle  $\psi$  étant déterminé par la relation tang  $\psi = \frac{R^2+1}{R^2-1} \tan g \phi$ .

THÉORIE DES NOMBRES. — La fonction eulérienne généralisée. Note de M. Harris Hancock, présentée par M. Emile Picard.

On indique le plus grand commun diviseur des entiers arbitraires a, b, c par le symbole (a, b, c); et quand ce diviseur est t, on écrit  $(a, b, c) \sim t$ et l'on dit que le système (a, b, c) est équivalent à t. Si i et k sont des entiers arbitraires, le nombre des systèmes

$$(i, k, 1), (i, k, 2), \ldots, (i, k, i),$$

qui sont équivalents à un, s'indique par  $\Phi(i, k)$ .

Si d est le plus grand commun diviseur de i et k de manière que i=i, det  $k = k_1 d \begin{bmatrix} i_1, k_1 \end{bmatrix}$  des entiers tels que  $(i_1, k_1) \sim 1$ , il s'ensuit que  $\Phi(i, k) = i_1 \varphi(d)$ ,  $\Phi(k, i) = k_1 \varphi(d)$ ,  $k_1 \Phi(i, k) = i_1 \Phi(k, i)$ .

$$\Phi(i,k) = i_i \varphi(d), \qquad \Phi(k,i) = k_i \varphi(d), \qquad k_i \Phi(i,k) = i_i \Phi(k,i),$$

où par  $\varphi(d)$  on exprime le nombre des systèmes  $(d, 1), (d, 2), \ldots, (d, d),$ qui sont équivalents à un. 🙃

<sup>(1)</sup> Communication de la Soc. math. de Kharkow, t. XIII (en russe), et Bull. de l'Académie de Belgique, 1913.

Nous notons que  $\Phi(i,i) = \varphi(i)$ , et  $\Phi(i,k) = i$ , si  $(i,k) \sim 1$ . Si  $(n,k) \sim 1$ , alors

$$\Phi(m, n, k) = \Phi(m, k) \Phi(n, k) = n \Phi(m, k).$$

Il s'ensuit aussi que

$$\Phi(i,k) = i \, \Pi\left(\mathbf{1} - \frac{\mathbf{1}}{p}\right) = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\delta} \left[\frac{i}{\delta}\right],$$

où le produit s'étend à tous les facteurs premiers p de d et où  $d \sim (i, k)$ ; dans la sommation  $\delta$  s'étend aux diviseurs de d, les  $\epsilon_{\delta}$  sont des coefficients de Möbius (') et  $\left\lceil \frac{i}{\delta} \right\rceil$  représente le plus grand entier dans  $\frac{i}{\delta}$ .

Les coordonnées des points d'un cube de côté n s'expriment moyennant le système des nombres

$$(\lambda, \mu, \nu)$$
, où  $(\lambda, \mu, \nu = 1, 2, ..., n)$ .

Si N exprime le nombre des points de ce cube équivalents à un, on a

$$N = 2 \sum_{j=1}^{d} \Phi(i, k) - 2 \sum_{j=1}^{d} \varphi(j) + 1 = \sum_{d=1}^{d=\infty} \varepsilon_d \left[ \frac{n}{d} \right]^3$$

$$(i, k = 1, 2, \dots, n).$$

d'où l'on a

$$2\sum_{(i,k=1,2,\ldots,n)}\Phi(i,k)=\sum_{d=1}^{d=\infty}\varepsilon_d\left[\frac{n}{d}\right]\left\{\left[\frac{n}{d}\right]\mathbf{1}+\right\}.$$

En général on a

$$2\sum_{\substack{(i=1,2,\ldots,n\\t=1,2,\ldots,n)}} \Phi(i,t) = \sum_{d=1}^{d=\infty} \varepsilon_d \left[\frac{n}{d}\right] \left[\frac{m}{d}\right] \left\{1 + \left[\frac{n}{d}\right]\right\}.$$

On peut déduire nombre de formules comme celles-ci :

$$\sum_{d=1}^{d=\infty} \varepsilon_d \left[ \frac{n}{d} \right] \left[ \frac{k}{d} \right] \left[ \frac{m}{d} \right] = \sum_{\lambda=1}^{\lambda=k} \sum_{\mu=1}^{\mu=m} \sum_{d/(\mu,\lambda)} \varepsilon_d \left[ \frac{n}{d} \right] = \sum_{\lambda=1}^{\lambda=k} \sum_{\gamma=1}^{\gamma=n} \sum_{d/(\gamma,\lambda)} \varepsilon_d \left[ \frac{m}{d} \right].$$

<sup>(1)</sup> Voir, par exemple, le Journal de Crelle, t. 77, p. 289.

CHRONOMÉTRIE. — Étude de nouvelles méthodes de compensation et quelques ajustages thermiques. Note de M. J. Andrade.

I. Lorsque, soit pour des balances de précision destinées aux mesures de couples horizontaux, soit pour les chronomètres marins, on cherche à perfectionner la régularité d'action des systèmes de spiraux comme je l'ai indiqué dans diverses Notes des Comptes rendus en 1913, on est amené tout naturellement à rechercher la suppression de la bague ouverte et flexible employée jusqu'ici pour la compensation, bague ouverte dont la déformation dans le cours même d'une vibration d'un balancier de chronomètre marin produit la forte perturbation d'isochronisme signalée par Phillips.

Pour les montres de poche, M. Guillaume, associant le spiral lui-même

à la compensation, a réussi à utiliser un balancier rigide.

C'est un problème analogue, mais avec un spiral quelconque, qu'il faut s'efforcer de résoudre si l'on veut faire disparaître la perturbation ci-dessus rappelée et qui n'est plus acceptable avec la nouvelle précision de la régularité d'action des spiraux associés.

II. Si, par exemple, on emploie un système de spiraux de palladium dont l'erreur secondaire est négligeable, il s'agit de compenser la perte élastique du spiral qui, par degré centigrade, est de l'ordre de 2 × 10<sup>-4</sup>, c'est-à-dire très notablement supérieure à la grandeur de la simple dilatation thermique.

Il s'agit d'amplifier l'effet de dilatation et de le transmettre à une masse compensatrice, le balancier restant rigide dans le cours d'une vibration.

Trois méthodes s'offrent pour cet objet; toutes trois utilisent un corps ou support d'invar pour appuyer la dilatation centripète de la masse compensatrice.

Première méthode. — Le métal le plus dilatable et le métal le moins dilatable sont en contact par au moins deux surfaces de contact, planes ou coniques, ayant un même centre de pivotement géométrique situé hors des matières en contact, mais suffisamment loin par rapport aux dimensions du balancier, en sorte que sous l'action de la chaleur le métal le plus dilatable glisse de ce point de fuite virtuel et subit de ce fait un déplacement centripète qu'il est possible de rendre de 20 à 100 fois plus considérable que la dilatation pure et simple relative des deux métaux en contact. Il y a naturellement avantage à prendre si possible comme métal le moins dilatable : l'invar.

Je me suis tout d'abord assuré, par un coulage et refroidissement lent d'alliage Darcet dans un moule de forme appropriée dont les surfaces inactives avaient été protégées par des bandes d'amiante, qu'il était possible de réaliser assez facilement des guidages thermiques de cette nature entre deux solides.

Entre l'alésage mécanique et la méthode de coulage, l'expérience décidera.

Deuxième méthode. — Deux ou mieux quatre bras du balancier portent chacun un enclos métallique contenant un réservoir de mercure, communiquant par un conduit presque capillaire avec une cavité très légèrement surélevée et beaucoup plus petite que le réservoir circonférentiel; ce mercure dont le trop plein est ramené par la chaleur vers le centre, se comporte comme une masse compensatrice semi-rigide durant une vibration du balancier.

Troisième méthode. — Au moyen de deux ajustages tronconiques ou trapézoïdaux et d'un ressort d'appui assez puissant, fortement bandé, on peut réaliser un levier, guidé sans ébats par une dilatation ordinaire; l'extrémité du levier porte alors la masse compensatrice dont le déplacement amplifie la dilatation qui actionne le petit bras du levier.

Dans ce dernier ordre d'idées, je crois intéressant de signaler un mode d'ajustage réalisant un centrage thermique entre deux organes métalliques différents.

Soient un noyau solide cylindrique  $S_1$  et un anneau cylindrique  $S_2$ ; réunissons-les par trois clavettes radiales, en invar par exemple. Les rayons  $R_1$  et  $R_2$  des bords interne et externe de la clavette appuyée sur les deux corps de coefficient de dilatation  $C_1$  et  $C_2$  étant assujettis à la relation.

$$(C_2-C_0)R_2=(C_1-C_0)R_1,$$

où  $C_0$  désigne le coefficient presque nul de l'invar; dans ces conditions; la clavette sera appuyée sur les deux parois de l'entaille radiale.

Exemple. — Un noyau central d'aluminium et un anneau cylindrique en fonte seront axés à toute température par une seule vis convenable sur chaque clavette; l'écrou de la vis est dans le corps en fonte de l'anneau cylindrique externe.

Des trois méthodes ci-dessus, les deux premières seules sont d'une réalisation réellement pratique et je compte les appliquer dans le montage de deux chronomètres de marine qui seront tous deux munis de deux spiraux associés symétriques, mais munis l'un d'un balancier Guillaume et l'autre d'un balancier semi-rigide.

· ÉLECTRICITÉ. — Enregistrement des radiotélégrammes au moyen du télégraphone de Poulsen. Note de M. P. Dosne.

On peut enregistrer les radiotélégrammes avec la plus grande facilité en se servant du principe d'enregistrement des sons qui est utilisé dans l'appareil de Poulsen connu sous le nom de télégraphone.

La très simple installation suivante est parfaitement suffisante dans tous les cas où les signaux à enregistrer sont déjà perceptibles à une petite distance des téléphones d'un poste récepteur, si rudimentaire qu'il soit.

Elle se compose:

1º Du poste récepteur de T. S. F. avec détecteur à cristaux, auquel on a enlevé le

récepteur téléphonique servant d'écouteur;

2° D'un renforçateur de son pour amplifier les signaux dudit poste tel que celui qui est basé sur le principe que M. A. Berget a appliqué, en 1899, pour vérifier la marche des chronomètres, et de l'adaptation qu'en a faite le R. P. Allard, en 1913, pour la réception des radiotélégrammes (construction Ducretet); on l'adapte à la place du téléphone supprimé du poste de T. S. F;

3° D'un télégraphone de Poulsen, en fixant tout simplement sur les bornes de l'un des deux téléphones existant dans cet appareil, les fils du renforçateur de son précédent

auxquels est habituellement fixé un haut parleur ici inutile.

Dans ces conditions, il suffit pour enregistrer une dépêche qui passe par le poste récepteur de T. S. F. de mettre en rotation le plateau d'acier poli ou le tambour portant le fil d'acier en spirale du télégraphone (suivant qu'on a eu en main l'une ou l'autre des deux formes connues de cet appareil) pour que les fluctuations de courant passant par les téléphones et microphones conjugués du renforçateur de son déterminent dans la bobine de fil métallique isolé et très fin de l'appareil Poulsen, sur laquelle se ferme ledit courant, un champ magnétique variable auquel participe le petit style de fer doux formant le noyau de cette bobine.

Chacun sait que dans cet appareil le style de fer doux, qui traduit ces modifications de champ magnétique par des aimantations temporaires de même variation, laisse, en rodant sur la surface d'un plateau d'acier tournant ou sur une génératrice d'un fil d'acier en mouvement, une sorte d'écri-

ture magnétique qui a la singulière propriété, lorsqu'elle repasse à nouveau et dans le même sens sous le style inscripteur, de déterminer à nouveau dans la bobine Poulsen, comme dans toutes les parties du circuit qui y aboutissent, des courants semblables à ceux qui leur ont donné naissance; conséquemment elle répète à l'oreille par l'intermédiaire des récepteurs téléphoniques compris dans le circuit les signaux radiotélégraphiques originaux.

Pour effacer l'écriture magnétique sur l'acier, il suffit d'y passer un aimant en se servant alternativement des deux pôles. La simplicité de ce dispositif a encore l'avantage, qui en certains cas peut être précieux, de pouvoir placer l'appareil enregistreur à une distance quelconque du poste récepteur de télégraphie sans fil et du renforçateur du son.

De plus, le mode de connexion du renforçateur de son aux bornes de l'un des téléphones de l'appareil de Poulsen permet pendant l'enregistrement des signaux de suivre la dépêche également au son, les deux téléphones faisant office de haut-parleurs.

Cette disposition m'a donné d'excellents résultats avec les postes les plus rudimentaires.

PHYSIQUE. — Sur la chaleur de fusion des sels hydratés et des hydrates en général. Note (¹) de MM. Ch. LEENHARDT et A. BOUTARIC, présentée par M. Lippmann.

Nous avons montré (2) que, lorsqu'on dissout une substance solide dans un sel hydraté fondu, on peut appliquer les lois de la cryoscopie et la formule de Van 't Hoff: c'est-à-dire qu'on a

(1) 
$$\theta M \frac{P}{100 p} = K = 0.01985 \frac{T^2}{L},$$

où les lettres ont leur signification habituelle. Si nous faisons cette hypothèse que seule l'eau contenue dans l'hydrate joue le rôle de dissolvant, et qu'on peut négliger la présence et les transformations du sel anhydre (ce qui d'ailleurs est évidemment inexact), il en résulte qu'on peut considérer qu'il a là un moyen de faire de la cryoscopie dans l'eau, mais en congelant cette eau à To absolus. Par suite on a, dans ce cas,

(2) 
$$\theta M \frac{P'}{100 p} = K' = 0.01985 \frac{T^2}{L'}$$

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 2 février 1914.

<sup>(2)</sup> LEENHARDT et BOUTARIC, Bull. Soc. chim., 1913, p. 651.

P'étant le poids d'eau contenu dans P grammes d'hydrate, L' la chaleur de fusion de 1<sup>g</sup> d'eau à T<sup>o</sup>.

Or

$$\frac{\mathrm{P}}{\mathrm{P'}} = \frac{m + 18 \, n}{18 \, n},$$

m étant le poids moléculaire du sel anhydre, et n le nombre de molécules d'eau de cristallisation. Donc

(3) 
$$\begin{cases} K = K' \frac{m+18n}{18n}, \\ L = L' \frac{18n}{m+18n}. \end{cases}$$

Or, il est facile de calculer L', si l'on suppose constante et égale à 0,5 la chaleur spécifique de la glace,

$$L' = 80 + 0.5 t$$
  $(t = T - 273)$ ,

et par suite, d'après (3), et appelant L', la chaleur moléculaire de fusion ainsi calculée,

(4) 
$$L'_1 = n (1,44 + 0,009 t).$$

Il est alors facile de comparer les valeurs a priori de L', pour divers hydrates avec les chaleurs moléculaires à fusion L, mesurées directement ou calculées d'après la formule (1) connaissant la constante K déterminée expérimentalement.

On a ainsi le Tableau suivant:

On a amor to rabicate	Buituit.				
Hydrates.	t.	$L_i$ .	$\mathbf{L}_{1}^{\prime}.$	$L_i - L'_i$ .	L, — L <sub>1</sub> . calculé.
Ca Cl <sup>2</sup> , 6 H <sup>2</sup> O	28,5 20 42 34 45,5 35,5 30 118 48,5 32,5 59	8,9 13,4 7,9 23,9 8,3 (¹) - 6,5 (¹) - 8,1 (¹) - 11,8 18,3 5,3 2,4 4,4	10,2 16,2 7,3 21 5,5 5,3 5,1 15 9,4 17,3 5,9 1,5	$ \begin{array}{c} L_1 - L_1, \\ -1, 3 \\ -2, 8 \\ +0, 6 \\ +2, 9 \\ +1, 2 \\ +3, 5 \\ -6, 9 \\ +2, 4 \\ +1 \\ -0, 6 \\ +0, 9 \\ +1, 4 \end{array} $	-1,7  " " " -8,1  +1,8  " +1,9
$\frac{1}{2}(Az^2O^5, H^2O) \dots $ $\frac{1}{2}(P^2O^5, 3H^2O) \dots$	-47 18	0,6 $2,5$	0,5 2,4	+0,1 +0,1	» »
· ·					

<sup>(1)</sup> Valeurs obtenues par la formule de Van't Hoff.

La considération de ce Tableau permet de conclure que, par une première approximation, au moins dans la majorité des cas, la chaleur de fusion d'un hydrate est égale à la chaleur de fusion de l'eau qu'il contient.

Cependant il convient d'ajouter de suite que ce n'est là qu'une approximation, et que les différences  $L_4 - L_1'$  ne sont pas dues à des erreurs d'expérience, mais correspondent à une réalité. En effet, si certains nombres  $L_4$  paraissent susceptibles de rectifications expérimentales importantes, plusieurs ont été déterminés avec une précision bien supérieure à la différence  $L_4 - L_1'$ . Et, d'autre part, on peut calculer des valeurs approchées de ces différences. Il suffit pour cela de réaliser un cycle facile à imaginer, dans lequel on fait dissoudre l'hydrate dans l'eau, puis on concentre la dissolution jusqu'à obtention de l'hydrate fondu qu'on fait cristalliser. La connaissance des chaleurs de dissolution et de dilution, ainsi que celle des chaleurs spécifiques, permet de calculer  $L_4 - L_4'$ .

Les données relatives aux chaleurs de dilution et aux chaleurs spécifiques des solutions ne sont malheurensement pas connues jusqu'aux fortes concentrations correspondant à la teneur en eau de l'hydrate : on ne peut les obtenir que par extrapolation et pour quelques sels seulement, ce qui fait que les quelques valeurs ainsi obtenues pour  $L_1 - L_1'$  ne sont que des valeurs maxima, mais suffisamment approchées pour montrer que les différences entre  $L_1$  expérimental et  $L_1'$  calculé sont exactes.

La première idée qui vient alors à l'esprit est que  $L_i - L_i'$  représente la chaleur de fusion  $\lambda$  du sel anhydre à  $t^o$ . Si l'on suppose, en effet, que l'affinité chimique entre le corps anhydre et l'eau est la même dans l'hydrate solide et dans l'hydrate liquide, la chaleur de fusion de l'hydrate sera la somme des chaleurs de fusion du corps anhydre et de l'eau à la température de fusion de l'hydrate

(5) 
$$L_1 = L'_1 + \lambda \quad \text{ou} \quad \lambda = L_1 - L'_1.$$

Les rares vérifications expérimentales directes ne permettent pas d'affirmer l'exactitude de cette formule, que certaines considérations théoriques infirment d'ailleurs.

Il résulte de ce qui précède que, si l'on n'envisage que l'ordre de grandeur, on peut dire que la chaleur de fusion d'un hydrate est approximativement celle de l'eau qu'il contient; et, comme il est aisé de le prévoir, l'erreur relative qu'on commet ainsi est d'autant plus petite que l'hydrate est plus riche en eau. Si l'on recherche une relation précise, nous ne croyons pas qu'il soit actuellement possible d'affirmer que la chaleur de fusion d'un

hydrate est la somme des chaleurs de fusion du corps anhydre et de l'eau, rapportées toutes deux, bien entendu, à la température de fusion de l'hydrate : l'affinité chimique entre le corps anhydre et l'eau ne paraît donc pas nécessairement la même à l'état solide et à l'état liquide.

PHOTO-ÉLECTRICITÉ. — Sur l'action sélective des métaux dans l'effet photo-électrique. Note de M. G. REBOUL, présentée par M. Lippmann.

State of the second

Pohl et Pringsheim (') ont montré l'existence d'un effet photo-électrique sélectif manifestant une influence de la fréquence propre de l'atome du métal isolé: cette action sélective du métal est très facile à mettre en évidence de la manière qui suit, et l'on peut en même temps faire voir que les radiations produisant l'émission négative maxima sont celles que le métal absorbe le plus facilement.

I. On utilise la transparence à la lumière ultraviolette que présentent certains métaux, comme l'argent, lorsqu'ils sont en couche suffisamment mince. Le rayonnement global d'une lampe à mercure en quartz traverse une mince pellicule d'argent, la lumière est absorbée en partie et se trouve ainsi filtrée. Si les radiations le plus fortement absorbées sont celles qui provoquent, par leur incidence sur une lame d'argent, l'emission photo-électrique maxima, on devra constater que la lumière, après filtration, produit un effet photo-électrique relativement plus faible avec l'argent qu'avec les autres métaux.

L'expérience consiste donc: 1° à mesurer les émissions négatives produites par le rayonnement global d'une source à ultraviolet en tombant sur des lames de diverse nature; 2° à mesurer ces émissions quand la lumière excitatrice a traversé une mince pellicule d'argent; 3° on devra constater que la diminution relative a été plus grande pour l'argent que pour les autres métaux.

II. L'expérience est réalisée de la manière suivante: La source lumineuse est une lampe à mercure en quartz disposée sur accumulateurs; son rayonnement tombe sur la lame étudiée qui forme l'une des armatures d'un condensateur; l'autre armature, percée d'une ouverture laissant passer le faisceau lumineux, est reliée au pôle positif d'une batterie de petits accumu-

<sup>(!)</sup> Berliner phys. Gesellschaft, t. XIII, 1911, p. 474.

lateurs dont le pôle négatif est au sol. Le condensateur est enfermé dans une caisse métallique formant écran électrostatique, cette caisse porte une fenêtre fermée par une lame de quartz. L'émission photo-électrique est mesurée à la manière habituelle au moyen de l'électromètre; les mesures sont faites quand le rayonnement traverse la lame de quartz, puis quand le faisceau traverse la même lame de quartz argentée.

Pour une assez longue série de métaux, on peut craindre que la fatigue photo-électrique ne vienne modifier les résultats; aussi les mesures ont-elles été reprises en comparant les métaux deux à deux, de sorte que pendant la courte durée des mesures la fatigue des lames ou la lente modification du régime de la lampe ne pouvaient changer les résultats. En outre, les mesures ont été également faites en plaçant successivement sur le trajet du faisceau lumineux deux lames de quartz optiquement identiques, dont l'une a été au préalable faiblement argentée. C'est par cette dernière méthode qu'ont été obtenus les résultats suivants:

										Alumi-	
Nature du métal	Argent	. Or.	Platine.	Cuivre.	Fer.	Nickel.	Étain.	Laiton.	Plomb.	nium.	Zinc.
Émission avec la lame de						- 4					
quartz transparente	35,3	30	35,3	35,3	5	46	31,5	.5o -	46	$85,_{7}$	100
Émission avec la lame de				•	•	-	-			-	
quartz argentée					0,389	0,378	0,263	0,49	0,463	3,84	
Rapport des émissions	176	174	150	1 <b>5</b> 3	129	121	119	102	99	22	3о

On voit que la lumière filtrée à travers la pellicule d'argent provoque, en tombant sur une lame de ce métal, une émission relativement plus faible qu'avec les autres métaux. L'expérience a toujours permis de classer les métaux dans un ordre très voisin de celui qu'indiquent les résultats précédents.

III. Sommerfeld et Debye (¹) ont donné, comme application de l'hypothèse de l'élément d'action, une théorie de l'effet photo-électrique sélectif : les maxima sélectifs correspondraient aux fréquences lumineuses pour lesquelles il y a résonance complète avec le résonnateur atomique. Leur théorie établie pour une lumière monochromatique peut s'étendre en moyenne au cas où le rayonnement incident est complexe.

Dans les expériences précédentes, il semble donc que les métaux qui se rapprocheront le plus de l'argent sont ceux dont les résonnateurs atomiques auront des fréquences très voisines de celles de l'argent.

<sup>(1)</sup> Langevin et de Broglie, La théorie du rayonnement et les quanta, p. 344.

Lindemann a donné, pour la fréquence des résonnateurs atomiques, une formule qui prévoit exactement les maxima sélectifs de Pohl et Pringsheim. Cette formule se ramène à la forme

$$n = k \sqrt{\frac{\varrho \, \mathbf{D}}{\mathbf{A}}},$$

 $\bar{n}$  fréquence du résonnateur,  $\rho$  valence du métal, D densité et A poids atomique.

Cette formule donne, pour les divers métaux, les valeurs suivantes (en prenant  $\rho = 1$ ).

	Fréquence
• •	du résonnateur
Métal.	(unités arbitraires).
Argent	. 0,3119
Or	. 0,3125
Platine	. 0,3312
Guivre	. 0,373
Fer	. 0,3748
Nickel	. o,3845
Étain	. 0,2491
Plomb	
Aluminium	. 0.3085
Zinc	. 0,3301
- ;	

Sauf pour l'aluminium et le zinc qui sont très nettement mis à part, on obtient donc, en partant de la formule de Lindemann, une succession des métaux presque identique à celle que donne l'expérience.

ELECTRICITÉ. — Influence du diamètre sur la différence de potentiel aux bornes des tubes au néon. Observation relative aux aurores boréales. Note de M. Georges Claude, présentée par M. d'Arsonval.

Dans une précédente Note (¹) j'ai montré qu'à densité de courant égale, la chute de potentiel, le long de la colonne lumineuse des tubes à néon fonctionnant sous une pression voisine de 2<sup>mm</sup> de mercure, est sensiblement inversement proportionnelle à leur diamètre (²).

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 1er septembre 1913.

<sup>(2)</sup> Je dois dire que des constatations du même ordre ont été faites dans le cas, d'ailleurs très spécial, des tubes de Cooper-Hewitt (de Recklinghausen, Elektrotechnischen Zeitschrift, 1903, Heft 23).

Ce résultat m'à paru assez digne d'intérêt pour que dans une nouvelle série d'essais je me sois proposé de le confirmer, d'une part en étendant les limites entre lesquelles j'ai opéré dans mon premier travail, d'autre part en mesurant directement la chute de potentiel aux extrémités de la colonne lumineuse, au lieu de la déduire de la différence de potentiel totale : j'ai à cet effet muni chacun de mes nouveaux tubes d'électrodes auxiliaires constituées par de gros fils de platine pénétrant jusque dans la colonne lumineuse et placées à quelques centimètres des électrodes principales.

J'ai opéré cette fois sur 5 tubes de 5<sup>m</sup> entre les électrodes principales, et dont les diamètres moyens respectifs étaient  $67^{\text{mm}}$ ,  $41^{\text{mm}}$ , 5,  $21^{\text{mm}}$ ,  $10^{\text{mm}}$ , 7 et  $5^{\text{mm}}$ , 6. Le rapport entre les diamètres extrêmes expérimentés, qui était précédemment de  $\frac{45}{5,2} = 8,6$ , a donc été porté cette fois à  $\frac{67}{5,6} = 12$ .

La disposition des 5 tubes sur un récipient à charbon refroidi unique et sur une jauge de Mac Leod était la même que précédemment et les mesures s'effectuaient aussi de la même façon, sauf qu'un électromètre était branché entre les électrodes auxiliaires.

La pression du néon était ici de 2<sup>mm</sup>, 9 à froid. L'alimentation du tube de 67<sup>mm</sup> par un courant de 2<sup>amp</sup>, 1, le plus intense employé, ne faisait passer la pression qu'à 3<sup>mm</sup>, 3.

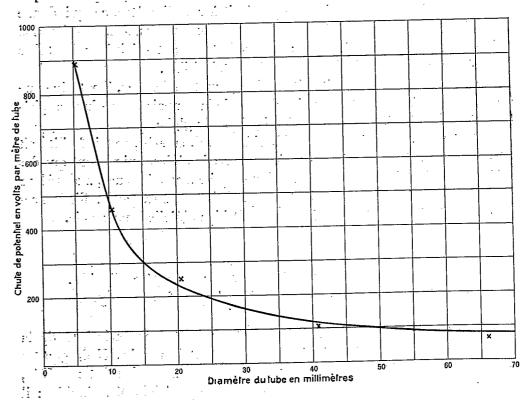
Les intensités correspondant à des densités de courant égales, en partant de 2<sup>amp</sup>, 1 pour le plus gros tube, étaient :

Ces intensités équivalentes ont été employées effectivement, sauf pour le tube de 5<sup>mm</sup>, 6, pour lequel l'intensité de 0,015 était insuffisante pour assurer la stabilité de la lumière et a dû être poussée à 0,030, ce qui est de peu d'inconvénient, la différence de potentiel pour les petits tubes variant relativement peu avec le courant, comme je l'ai déjà remarqué.

Les résultats ont été les suivants:

		Différence		Chute
Diamètre du tube.	Intensité du courant:	totale aux bornes.	entre électrodes	de potentiel  par mètre  de tube.
67 41,5	amp 2,10 0,82 0,21	645 790 1575	315 510 1260	63 v:m 102 252
10,7 5,6	0,053	2600 4750	2300 4450	460 890

Ces résultats sont représentés par la courbe ci-dessous et l'on voit que la proportionnalité de la chute de potentiel à l'inverse du diamètre est encore respectée d'une manière satisfaisante.



Certes, il convient de ne considérer cette loi de l'inverse du diamètre que comme approximative. D'une part, la mesure directe de la différence de potentiel entre électrodes auxiliaires n'est peut-être pas absolument correcte, bien qu'il ne s'agisse pour elles que de transporter le courant de charge de l'électromètre. D'autre part, les différences de potentiel sont très notablement fonction du degré de formation des tubes, de sorte que des écarts notables existent souvent d'un tube à l'autre, ou d'une série de mesures à la suivante. Enfin, une variation de pression agit différemment sur les tubes de divers diamètres, une augmentation de la pression 2<sup>mm</sup>, 9, employée ici, relevant les différences de potentiel des tubes de 67 et de 41, et réduisant au contraire celles des tubes 10,7 et 5,6, ce qui montre bien que la loi de l'inverse ne pourrait tout au plus être rigoureuse que pour une certaine pression. Mais, en dépit de toutes ces restrictions, elle reste très

suffisamment exacte pour qu'on puisse tirer des conclusions que nous développerons dans une Note suivante.

Il est même remarquable à cet égard que le tube de 67<sup>mm</sup> présente une chute *inférieure* à celle qui correspondrait à son diamètre, ce qui donne plus de probabilité encore à l'exactitude de la conclusion formulée dans ma Note du 1<sup>er</sup> septembre, à savoir : que la chute de potentiel dans des tubes de très gros diamètre deviendrait nulle ou très faible.

Or, à supposer que ce fait soit valable pour tous les gaz, il entraîne une conséquence importante au point de vue de la connaissance d'un des phénomènes les plus intéressants de la physique du globe.

Ainsi que me l'a fait observer M. d'Arsonval, en effet, ce fait faciliterait la compréhension du phénomène des aurores boréales, qui ne sont que des décharges électriques d'énorme section et qui, en conséquence, malgré leur fantastique longueur, pourraient être produites sans exiger les différences de potentiel infinies dont l'existence serait bien difficile à concevoir.

# PHYSIQUE. — Sur l'altération spontanée des surfaces liquides. Note de M. C. CLOAREC, présentée par M. E. Bouty.

La méthode de Duclaux, qui permet de suivre les variations de la tension superficielle d'un liquide, en comptant le nombre N de gouttes fournies par un volume V de ce liquide, peut, convenablement modifiée, servir à l'étude des propriétés de la couche superficielle des liquides: il suffit de former les gouttes d'un liquide A, l'eau distillée par exemple, au contact d'un bain du liquide B à étudier.

En employant la méthode Duclaux ainsi modifiée, j'ai pu constater les faits suivants:

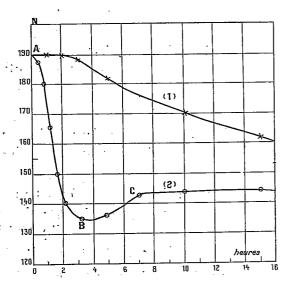
I. Si l'on abandonne de l'eau ordinaire dans une cuve découverte, le nombre N reste constant pendant les trois premières heures, puis il décroît pour atteindre au bout de 50 heures environ une valeur qui ne varie plus avec le temps.

La courbe (1) de la figure ci-jointe traduit ce résultat qui peut s'expliquer de la façon suivante : l'effet du contact de l'air est de recouvrir la surface de l'eau d'une sorte de membrane dont l'épaisseur s'accroît avec le temps. Quand l'épaisseur de cette membrane est devenue suffisante pour masquer complètement l'action de l'eau sous-jacente, la valeur de N correspondante

caractérise la nouvelle couche superficielle et n'est plus modifiée par une augmentation d'épaisseur de cette membrane.

II. Si l'on prend comme bain B une solution saline, par exemple une solution de chlorure de sodium à 4<sup>mol</sup> par litre, on constate que le nombre N varie d'une expérience à la suivante, indiquant une altération spontanée rapide de la couche superficielle du bain B; c'est ce que traduit la courbe (2).

La comparaison des courbes (1) et (2) montre immédiatement que



l'altération superficielle de la solution saline ne peut être due au seul contact de l'air. La cause principale d'altération de la surface est donc d'origine interne. La contamination est due à une impureté existant dans la solution en quantité très minime.

En effet, si après avoir constaté que la surface du bain B est contaminée on renouvelle cette surface en l'essuyant avec une feuille de papier, on observe que les valeurs de N fournies au contact de la surface renouvelée sont décroissantes avec le temps comme précédemment. Il en est encore de même après un second essuyage. Cependant on peut, après un certain nombre de nettoyages de la surface, arriver à supprimer cette contamination d'origine interne.

III. Si l'on dépose à la surface d'un bain d'eau propre des quantités croissantes d'une huile quelconque, d'huile d'olives par exemple, et si l'on

représente graphiquement les variations de N avec l'épaisseur de la couche d'huile, on obtient une courbe semblable à la courbe (2). Cette similitude est telle que l'explication de l'altération spontanée de la surface du bain de chlorure de sodium s'impose : la contamination est due à la présence de matière grasse dans la solution. Quand on verse une telle solution dans le récipient qui contient le bain B, il en résulte un brassage de la masse liquide qui a pour effet de disséminer la matière grasse dans tout le volume du bain. Mais, par le repos, cette impureté monte à la surface où elle forme une couche d'épaisseur croissante avec le temps (1).

Une autre remarque à l'appui de l'explication donnée plus haut, de l'altération spontanée des surfaces liquides, c'est que cette altération est d'autant plus grande et plus rapide que la surface est plus petite.

ÉLECTRICITÉ. — Résonance des harmoniques 3 des transformateurs en courant triphasé. Note (2) de M. Swyngedauw, transmise par M. Blondel.

Le flux créé par l'alternateur dans un transformateur à circuit magnétique saturé n'est plus sinusoïdal; un grand nombre d'expérimentateurs et notamment M. Maurice Joly (3) ont signalé que l'hystérésis introduit dans le flux un harmonique 3 d'autant plus prononcé que le fer est plus saturé.

Considérons un alternateur triphasé à force électromotrice sinusoïdale alimentant une ligne par l'intermédiaire d'un transformateur triphasé à circuit magnétique saturé. Supposons les étoiles de l'alternateur et des enroulements des transformateurs isolés; soit f la valeur moyenne de l'harmonique 3 du flux engendré par l'hystérésis du fer à travers chacune des spires du primaire et du secondaire.

Ce flux f engendre dans les n spires d'une phase primaire la f. e. m.  $-n\frac{df}{dt}$  et dans les n' spires d'une phase secondaire la f. e. m.  $-n'\frac{df}{dt}$  et, si l'on néglige les résistance du transformateur et de l'alternateur devant leur réactance, l'équation du

<sup>(1)</sup> Cette altération spontanée de la surface des solutions salines a été déjà signalée par divers expérimentateurs. Mme A. Pockels (Annalen der Physik, t. VIII, 1902) en particulier, par un procédé tout différent du mien, a étudié cette altération et observé une variation de la tension superficielle parallèle à la variation de N représentée par la branche AB de la courbe (2), mais pas la variation correspondant à la branche BC, que Nansen avait pourtant signalée, sans d'ailleurs l'expliquer. (2) Reçue dans la séance du 2 février 1914.

primaire branché sur l'alternateur s'écrit

(1) 
$$n\frac{df}{dt} + n\frac{df'}{dt} + \xi_a \frac{di}{dt} + (v_a - v_t) = 0,$$

 $v_a$  et  $v_t$  étant les potentiels de l'étoile de l'alternateur et de celle des enroulements primaires du transformateur;  $\mathcal{L}_a$  étant l'inductance de l'alternateur pour l'harmonique 3; f' étant le flux harmonique créé par les courants engendrés dans le primaire et dans le secondaire par la variation du flux f; f' est d'ailleurs donné par l'équation

$$\mathfrak{R}'f'=4\pi(ni+n'i'),$$

 $\mathcal{R}^{t}$ étant la réluctance du circuit du flux f'. Étant donné que ce circuit se ferme surtout par l'air, f' est proportionnel aux ampères-tours.

Supposons la capacité de la ligne secondaire localisée à l'extrémité et soit y' l'inductance de la ligne et R' sa résistance.

L'équation du secondaire s'écrit

(3) 
$$n'\frac{df}{dt} + n'\frac{df'}{dt} + \mathcal{L}_{l}\frac{di'}{dt} + R'i' + \rho_{L} - \rho_{l'} = 0,$$

 $v := v'_t$  étant la différence du potentiel entre l'extrémité de la ligne et l'étoile t' du secondaire du transformateur.

L'équation (3) peut s'écrire grâce à (1) et (2), en posant

$$\mathfrak{L}_{t} = \frac{4\pi n^{2}}{\Re^{t}}, \qquad \mathfrak{L}'_{t} = \frac{4\pi n^{2}}{\Re^{t}}, \qquad k = \frac{\mathfrak{L}_{a} - \frac{1}{C\omega^{2}}}{\mathfrak{L}_{t} + \mathfrak{L}_{a} - \frac{1}{C\omega^{2}}},$$

$$(4) \cdots - n'k \frac{df}{dt} = (\mathcal{L}_l + k\mathcal{L}'_l) \frac{di'}{dt} + R'i' + \nu'_L - \nu_l.$$

C étant la capacité équivalente aux deux capacités en série :  $C_a$  d'une phase de l'alternateur et  $C_i$  d'une phase du primaire du transformateur ;  $v_L - v_{\ell'}$  étant lié au courant i' par la relation

$$i' = C' \frac{d}{dt} (v'_{\mathbf{L}} - v'_{t}),$$

C' étant la capacité équivalente aux deux capacités en série :  $C'_t$  capacité d'une phase de l'enroulement secondaire et  $C'_L$  capacité d'une des lignes par rapport au sol.

L'équation (4) peut se traduire par cette proposition fondamentale :

Le régime des courants et tensions créé dans la ligne par l'harmonique 3 du flux introduit par l'hystérésis est le même que si la ligne était alimentée directement par un alternateur dont la force électromotrice contient un harmonique 3 qui soit égal à k fois la force electromotrice engendrée par f dans l'enroulement secondaire du transformateur et dont la réactance intérieure est

égale à k fois l'inductance totale d'une phase de l'enroulement secondaire du transformateur.

Deux cas principaux sont à distinguer :

Premier cas. — Les points neutres des enroulements de l'alternateur et du primaire du transformateur sont isolés.

 $\mathcal{L}_a$  et  $\mathcal{L}_t$  sont notablement plus petits que  $\frac{1}{C\omega^2}$ ; par suite k se réduit à l'unité.

D'après ma Note du 12 janvier 1914, il y a danger de surtension si l'étoile du secondaire du transformateur est connectée à la terre la ligne à vide, ou branchée sur des récepteurs isolés.

Il y a également des surtensions importantes à craindre sur le primaire et sur l'alternateur, car les ampères-tours du primaire doivent compenser à peu près exactement ceux du secondaire.

Or on a:

$$I = C_a \omega U_a = C_t \omega U_t$$

 $U_a$  et  $U_t$  désignant les tensions efficaces des étoiles de l'alternateur et du transformateur par rapport au sol,

A cause de la petitesse des capacités  $C_a$  et  $C_t$ , le courant primaire I ne peut devenir important qu'à la condition que les tensions  $U_a$  et  $U_t$  deviennent considérables.

Deuxième cas. — Les points neutres de l'alternateur et du primaire du transformateur sont connectés à la terre.

D'après des mesures faites sur un alternateur et un transformateur d'une puissance de quelques kilowatts,  $\frac{\xi_a}{\xi_t}$  est une fraction de l'ordre de  $\frac{1}{6}$ ; on peut écrire

$$k = \frac{\ell_a}{\ell_t} \cdot \dots$$

Étant données, d'une part, la grande amplitude de l'harmonique 3 du flux et, d'autre part, la grande valeur de l'inductance des lignes pour l'harmonique 3, des surtensions par résonance, mais moins élevées que dans le premier cas, sont encore à craindre sur la ligne, lorsque l'enroulement secondaire du transformateur de départ a son étoile connectée à la masse et les récepteurs isolés; mais les primaires et l'alternateur ne sont pas exposés à la surtension.

On montrerait absolument de la même façon que les transformateurs à la station réceptrice engendrent des surtensions analogues.

Tout danger de surtension disparaît dans les divers cas examinés lorsqu'on empêche les harmoniques 3 du courant de passer dans les lignes en associant en triangle les enroulements du secondaire de la station de départ et ceux du primaire de la station réceptrice.

Note (1) de MM. André Kling et A. Lassieur, présentée par M. A. Haller.

Parmi les nombreux dosages par conductibilité que M. Dutoit a étudiés au cours de ces dernières années, celui des sulfates est, d'après l'auteur de la méthode, un des plus exacts et doit même être préféré au dosage gravimétrique.

MM. Bruno et Turquand d'Auzay (2) ont contesté cette opinion dans le cas des vins, quand on emploie la baryte comme réactif. Selon eux, les acides organiques faussent les résultats en déplaçant le point d'inflexion.

Nous avons tout d'abord reconnu que, conformément aux observations de MM. Bruno et Turquand d'Auzay, le dosage des sulfates alcalins, au moyen de la baryte, était faussé par la présence d'acides organiques; nous avons trouvé que l'erreur qui pouvait en résulter atteignait aisément 10 pour 100 du poids des sulfates.

Nous avons alors entrepris une étude systématique de la méthode, en opérant sur le sulfate de potasse, et en prenant comme sel de baryte l'acétate; les concentrations pour lesquelles nous avons opéré sont celles auxquelles se rencontrent généralement les sulfates dans les vins. Dans ces conditions nous avons trouvé que les résultats obtenus par la méthode physico-chimique sont toujours entachés d'une erreur par défaut, erreur dont la valeur croît avec la concentration du sulfate, plus encore avec la concentration du réactif, mais qui diminue avec l'élévation de la température.

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 9 février 1914. (2) Bulletin Soc. chim., 4º série, t. XIII, p. 24.

## Acétate de baryte.

	100s pour 1000.	2005 pour 1000.	
SO4K2	Erreurs	pour 100.	
<u>N</u> 34,8	» »	-4,7	
N 69	3,4	4, 1	-
$\frac{N}{139}$	—3,0	— 4, т	
$\mathrm{SO^4K^2}rac{\mathrm{N}}{\mathrm{69}}a$ cétate de	baryte, 2005 par	r litre.	
Température Erreurs pour 100	25° — 4,1	10° 1° 5,46,7	·

Pour des concentrations inférieures à N/100, M. Dutoit recommande l'addition d'alcool afin de diminuer la solubilité du SO4Ba, et d'en activer la précipitation; or, nous avons constaté que la valeur de l'erreur augmentait avec la quantité d'alcool introduite.

Réactif; acétate de baryte, 1005 par litre, concentration en 
$$SO^4K^2\frac{N}{139}$$
.

Teneur en alcool..... 0 2,5 p. 100 10 p. 100 15 p. 100

Erreurs pour 100.... - 2,4 - 5,8 - 7,0 - 7,0

Tous ces nombres n'ont qu'une valeur comparative, mais correspondent à des dosages effectués dans des conditions absolument identiques (vitesses d'addition du réactif égales).

Dans le cas où le réactif barytique est l'acétate, la présence d'acides organiques fixes n'influence en rien le dosage; par contre, celle des acides minéraux, même en faible quantité, apporte des perturbations considérables par suite de la réaction entre les acides et l'acétate.

Avec les autres sulfates alcalins, on obtient des résultats analogues, mais avec des différences d'intensité.

Les erreurs sont maxima avec les sulfates de potassium et de rubidium; plus faibles avec celui d'ammoniaque, à peu près nulles avec ceux de lithium et de cœsium.

Nous avons alors recherché les causes de ces erreurs que nous soupçonnions être dues aux entraînements bien connus que le sulfate de Ba fait subir à certains sels et en particulier au sulfate de potasse.

A cet effet, nous avons effectué par les sels de baryte des précipitations fractionnées des divers sulfates alcalins et avons analysé avec la plus grande précision possible les précipités de sulfates obtenus et les eaux mères d'où ils se séparaient.

Nous avons ainsi constaté directement que même, si une solution barytique est versée dans un grand excès d'une solution de sulfate alcalin, il y a entraînement de ce dernier par le précipité incomplet de SO4Ba et cela dans des proportions qui augmentent avec les concentrations des réactifs, avec la quantité d'alcool ajoutée au mélange et avec l'abaissement de la température. Nous avons trouvé en outre : 1° que la valeur de cet entraînement est différente suivant que le sulfate alcalin appartient ou non au groupe de ceux susceptibles de donner des aluns et des chloroplatinates peu solubles (K et Rb) : 2° que l'entraînement ne se produit qu'autant que le SO4Ba est à l'état naissant (SO4Ba déjà précipité n'entraîne que peu de SO4K² lorsqu'on le baigne avec une solution de ce sel) : 3° qu'en solution alcaline il n'y a pas entraînement de SO4K², mais entraînement d'alcali : 4° que par action d'un alcali sur SO4Ba ayant entraîne SO4K², ce dernier sel est en partie déplacé par l'alcali : 5° que l'entraînement est fonction de la vitesse d'addition du réactif.

Il ne nous semble donc pas que ces résultats puissent s'expliquer par des phénomènes d'adsorption, car en pareil cas le pourcentage de SO<sup>4</sup>K<sup>2</sup> entraîné irait en croissant avec la dilution et en décroissant à mesure que les teneurs alcooliques du milieu s'élèveraient.

Or, c'est l'inverse que nous avons constaté.

Il reste à envisager la possibilité d'un phénomène physique d'un autre ordre (solution solide, action électrique, etc.) mais il nous paraît plus vraisemblable de supposer qu'il se produit une combinaison complexe entre le sulfate de Ba plus ou moins polymérisé et le sulfate à précipiter, combinaison dans laquelle ce dernier interviendrait en proportions variables suivant le degré de polymérisation du sulfate de Ba. Nous poursuivons actuellement la vérification de cette hypothèse.

CHIMIE PHYSIQUE. — Vitesse de diazotation de quelques amines.

Note de M. E. Tassilly, présentée par M. A. Haller.

Nous avons indiqué antérieurement une méthode (1) permettant de

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 157, 1913, p. 1148.

suivre la marche d'une diazotation et nous avons appliqué cette méthode à un certain nombre d'amines (').

Pour l'aniline, on a constaté que la diazotation était représentée par l'équation

$$\frac{dx}{dt} = K(100 - x)^2.$$

Voyons maintenant si cette équation est applicable aux amines étudiées dans notre dernière Communication, en rappelant toutefois que, après intégration et en tenant compte de l'état initial, on en tire

$$K = \frac{1}{t} \frac{x}{100 - x}$$
 et  $x = \frac{100 t}{K' + t}$  
$$\frac{1}{K} = K'.$$

en posant

#### Paratoluidine.

Au temps $t=45$	:	K =	0,06	ėŧ	K	Z'=16	,6.	-
			Те	mps en	minu	tes.	,	•
	2.	15.	30.	45.	60.	75.	90.	300.
x (valeurs calculées)				$7^3$	78	18	84	94
x (valeurs trouvées)	18	53	68	73	82	84	85	100

#### Orthotoluidine.

Au temps $t=3o$ :		K = 0,0	077	et	K'=13.	
			Temps	en mint	ites.	
	2,5.	15.	30.	60.	75.	90.
x (valeurs calculées)	τ3	53	70	82	85	87
x (valeurs trouvées)	19	53	70	92	98	100

#### Métaxylidine.

K = 0,20

K' = 5.

	 	Ter	nps en minut	es.	
x (valeurs calculées) $x$ (valeurs trouvées)	•	17. 78 80	45. 90 90	90. 95 95	225. 98

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 158, 1914,

Au temps t=45:

## Paraanisidine.

Au temps 
$$t = 30$$
:  $K = 0, 142$  et  $K' = 7$ .

Temps en minutes.

2. 15. 30. 45. 60. 75. 90. 180.

x (valeurs calculées). 22 68 81 88 89,5 91 93 96

x (valeurs trouvées).. 23 64 81 88 94 97 98 100

#### Tolidine.

Pour ces cinq amines : paratoluidine, orthotoluidine, métaxylidine, paraanisidine et tolidine, la diazotation est sensiblement régie comme pour l'aniline par la formule

$$\frac{dx}{dt} = K(100 - x)^2.$$

Les quelques divergences qu'on peut constater entre les nombres calculés et les nombres trouvés expérimentalement portent sur les premières mesures où la moindre erreur sur l'appréciation du temps a des conséquences importantes et sur les dernières mesures pour lesquelles la sensibilité de l'appareil peut se trouver en défaut, la coloration devenant de plus en plus intense.

Pour les trois nitranilines la rapidité de la diazotation ne permet d'effectuer qu'un petit nombre de mesures.

En calculant la constante au temps t = 15 on peut vérifier la loi au temps t = 30; la concordance est satisfaisante.

	Nitranilines.			
	Ortho.	Méta.	Para.	
x calculé au temps 30		99	94	
x trouvé expérimentalement	100	99	100	

Enfin, la diazotation étant achevée au bout de 15 minutes pour l'acide naphtionique et pour l'acide sulfanilique, il est difficile de tirer des mesures les éléments d'une vérification de la loi.

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur les lois du déplacement de l'équilibre chimique. Note (1) de M. A. Aries, présentée par M. Vieille.

Nous nous proposons de démontrer aujourd'hui la seconde inégalité annoncée dans notre précédente Note (séance du 1er décembre, p. 1074). Elle conduit à deux nouvelles lois qu'on doit encore à M. H. Le Chatelier et à Van 't Hoff.

U étant l'énergie initiale d'un système en équilibre, exprimée en fonction de son entropie s et de son volume V, si ce système vient à prendre un nouvel état d'équilibre, son énergie U, pourra s'exprimer comme il suit :

(1) 
$$U_1 = U + TdS - pdV + \frac{1}{2} (dTdS - dpdV),$$

Le dernier terme satisfait d'ailleurs toujours à l'inégalité

$$dp dV - dT dS < 0$$

dT et dp peuvent se partager en deux parties correspondant à la division de la transformation elle-même en deux parties successives, et dans lesquelles ces variations prendront les valeurs  $\Delta T$  et  $\Delta p$  d'abord, et  $\delta T$  et  $\delta p$  ensuite. Nous poserons donc

(3) 
$$d\mathbf{T} = \Delta \mathbf{T} + \delta \mathbf{T}, \quad dp = \Delta p + \delta p.$$

La première transformation sera réversible. Elle sera effectuée en supposant que toutes les phases du système, sans pouvoir changer de composition chimique, restent constamment en équilibre de température et de pression entre elles, moyennant les échanges de chaleur et les variations de volume nécessaires à cet effet. Cette transformation aura pour objet d'imposer au système les variations ds d'entropie et dV de volume réellement obtenues. On peut la concevoir comme exécutée en deux temps. On communiquera d'abord au système une quantité de chaleur TdS, en laissant son volume V invariable : puis on l'isolera thermiquement et l'on fera varier son volume de dV. Après ces deux opérations réversibles, l'entropie du système aura varié de dS, son volume de dV et ses tensions auront subi les variations que nous avons appelées  $\Delta T$  et  $\Delta p$ . L'énergie du système sera devenue U et s'exprimera comme il suit

(4) 
$$U' = U + TdS - pdV + \frac{1}{2} (\Delta TdS - \Delta pdV).$$

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 2 février 1914.

La seconde transformation sera irréversible. Elle sera effectuée en supposant le système maintenu sous le volume invariable V+dV et transporté dans un milieu de température T+dT avec lequel il va se mettre en équilibre thermique, tandis que toute liberté sera laissée aux corps actifs pour le ramener à l'état d'équilibre, dont il est infiniment peu écarté, et qui ne peut être que le second état d'équilibre que nous avions à envisager, puisque cet état est déterminé par la température T+dT et par le volume V+dV.

Cette transformation étant irréversible, l'entropie de l'ensemble constitué par le milieu et par le système, a dû augmenter. Or, l'entropie du système n'a pas varié, l'entropie du milieu environnant a donc augmenté, ce qui signifie que ce milieu a reçu de la chaleur, c'est-à-dire de l'énergie qui ne peut provenir que d'une perte équivalente dans l'énergie du système. Cette énergie était au début U', elle est devenue U, : on peut donc poser

$$U_1 - U' < 0$$
,

soit, d'après les équations (1), (3) et (4),

$$\delta p \, dV - \delta T \, dS > 0,$$

δp et δT sont les variations de pression et de température dues à l'action chimique. La démonstration s'applique aussi bien au cas où, dans la première transformation, au lieu de maintenir au repos chimique tous les corps actifs, on aurait provoqué un certain nombre de changements indépendants qui se sont réellement produits; δp et δT se rapportent alors aux seuls changements entravés dans cette opération.

Suivant que le passage du premier au second état d'équilibre s'opère à entropie constante ou à volume constant, les inégalités (2) et (5) se réduisent à leur premier ou à leur second terme; dp et  $\delta p$  ou d T ou  $\delta$  T sont de signes contraires.

Dans le premier cas, pour une même diminution de volume, l'augmentation de la pression est plus forte quand certains changements sont entravés, que quand ils se produisent tous librement: d'où il résulte que, pour une même augmentation de la pression, la réduction de volume est plus grande quand tous les changements se produisent. Ces changements s'opèrent donc dans le même sens, que ce soit l'entropie ou la température qui reste constante, ce qui permet de réunir les deux lois de M. H. Le Chatelier dans l'énoncé commun qui suit:

Dans une transformation exécutée à température constante, ou sans échange C. R., 1914, 1° Semestre. (T. 158, N° 7.)

de chaleur avec l'extérieur, toutes les réactions se produisent, sur une augmentation de la pression, dans le sens qui entraîne la plus grande condensation de la matière.

Dans le second cas, la communication au système d'une même quantité de chaleur provoque une élévation de température plus grande si certains changements sont entravés que s'ils se produisent tous librement. Il en résulte que, pour une même augmentation de température, la quantité de chaleur absorbée est maxima, quand tous les changements se produisent. Ceux-ci s'opèrent donc dans le même sens, que ce soit le volume ou la pression qui demeure constant, ce qui permet encore de réunir les deux lois de Van 't Hoff dans l'énoncé commun qui suit:

Dans une transformation exécutée à pression constante ou à volume constant, toutes les réactions se produisent, sur une élévation de température, dans le sens qui entraîne la plus grande absorption de chaleur.

Grâce à la similitude de forme de ces quatre lois, on peut les réunir comme il suit dans un énoncé général et simple que nous avons récemment indiqué (¹):

Dans une transformation où la température, l'entropie, la pression ou le volume demeure invariable, toutes les réactions se produisent dans le sens qui exalte le changement de volume ou le changement d'entropie prévu par les lois du déplacement de l'équilibre thermo-élastique.

Sous une forme élémentaire et fort claire, on peut dire encore avec M.C. Raveau (2), qui a déjà traité ce sujet, en se plaçant à un point de vue différent:

La compressibilité isotherme ou adiabatique, la capacité calorifique à pression constante ou à volume constant, d'un système en équilibre stable, sont plus grands lorsqu'on laisse se produire toutes les modifications intérieures que quand on les entrave.

Block of the street of the street of

<sup>(1)</sup> E. Aries, Les faux équilibres chimiques et la thermodynamique classique. Paris, A. Hermann et fils, 1913.

<sup>(2)</sup> C. RAVEAU, Stabilité et déplacement de l'équilibre (Comptes rendus, séance du 22 mars 1909, p. 767).

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur quelques chromates doubles. Note de M. M. Barre, présentée par M. H. Le Chatelier.

doubles de calcium et de potassium: — On a décrit plusieurs chromates doubles de calcium et de potassium: tous étaient obtenus par action d'un sel de calcium (chlorure le plus souvent) sur le chromate ou le bichromate de potassium. Max Groeger (¹), qui a repris récemment l'étude des chromates doubles n'indique que le composé CrO¹K², CrO¹Ca, 2 H²O, qu'il considère comme indécomposable par l'eau.

Je me suis proposé d'établir quels étaient les chromates doubles susceptibles de se former par action directe du chromate de calcium sur les solutions de chromate de potassium aux différentes températures. J'ai utilisé du chromate de calcium obtenu par double décomposition entre des solutions de chlorure de calcium et de chromate de sodium (j'ai vérifié qu'aucun complexe ne prend naissance par le mélange de ces deux derniers sels).

J'ai constaté, dans ces conditions, la formation de deux chromates doubles seulement de calcium et de potassium, l'un et l'autre décomposables par l'eau et ne pouvant par suite prendre naissance que dans des solutions de concentration déterminées. Le champ d'existence de ces deux sels est défini par les concentrations suivantes, rapportées à 100 parties d'eau:

	Excès de Cr O <sup>4</sup> K <sup>2</sup> .		Excès de CrO4Ca.		
Température.	CrO4Ga.	Gr O <sup>4</sup> K <sup>2</sup> .	Cr O4 Ca.	Cr O4 K2.	
11,5 27,5 50 76	1,005 1,093 1,032 0,682	60,65 64,40 69,90 76,04 81,58	4,961 2,995 1,715 0,946 0,694	32,41 45,25 59,00 63,25 67,11	

Les courbes figuratives placent au voisinage de 45° la température de transformation de ces sels l'un dans l'autre. Le sel qui se forme à température inférieure à 45° est le chromate double CrO<sup>4</sup>K<sup>2</sup>, CrO<sup>4</sup>Ca, 2H<sup>2</sup>O, décrit déjà par plusieurs auteurs. Il forme de gros prismes orthorhombiques jaunes:

•	Calculé.	Trouvé.
GaO	. 14,50	14,54
GaO		39,58
5. 81.43 - H.O	9,32	9,10

<sup>(1)</sup> GROEGER, Zeitschrift für anorg. Chemie, t. LIV, 1907, p. 185.

:

Si l'on maintient ce sel double en présence d'une solution de CrO<sup>4</sup>K<sup>2</sup> de concentration convenable à une température de 60° environ, on voit les gros prismes disparaître peu à peu et faire place à de petits prismes droits, hexagonaux, très allongés. Ce deuxième sel répond à la formule CrO<sup>4</sup>Ca, CrO<sup>4</sup>K<sup>2</sup>, sans eau de cristallisation, ainsi que l'indiquent les résultats suivants de l'analyse:

	Trouvé.	<ul> <li>Calculé.</li> </ul>
· Ca O	16,23	16,00
Cr <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	43,55	43,42
H <sup>2</sup> O	0,10	. »

Il est à remarquer qu'il n'y a guère d'analogie entre les sulfates doubles de calcium-potassium et les chromates doubles de ces éléments; par union directe, on obtient en effet les sulfates doubles SO<sup>4</sup>Ca, SO<sup>4</sup>K<sup>2</sup>, H<sup>2</sup>O et 5 SO<sup>4</sup>Ca, SO<sup>4</sup>K<sup>2</sup>, H<sup>2</sup>O.

2º Chromate de strontium-potassium. — Le chromate de strontium ne donne à toute température avec le chromate de potassium qu'un seul sel double, de formule CrO'Sr, CrO'K':

	Trouvé.	Calculé.
SrO	26,30	26,05
Cr <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	38,12	38,22
H <sup>2</sup> O		, »

Ce sel double, obtenu récemment par Max Groeger, est décomposable par l'eau. Son champ d'existence est limité aux différentes températures par les concentrations suivantes, rapportées à 100 parties d'eau:

Température,	Cr O K2
11,5	
27,5	 4,123
50	 5,942
76	
100	 9,784

Rappelons que le sulfate de strontium ne donne également avec le sulfate de potassium qu'un seul sel double SO<sup>4</sup> Sr, SO<sup>4</sup> K<sup>2</sup>.

3º Chromate de baryum-potassium. — Tandis que le sulfate de baryum ne donne aucun sel double avec le sulfate de potassium, le chromate de baryum donne avec facilité un sel double avec le chromate de potassium. Ce

sel double répond à la formule CrO4Ba, CrO4K2:

	Trouvé.	Calculé.
CrO4Ba	56,41	56,63
$ m Cr^2O^3$		33,97
H <sup>2</sup> O		n

Il est décomposable par l'eau. Les limites de son champ d'existence aux différentes températures sont les suivantes, rapportées à 100 parties d'eau:

Température.	Cr O4 K2.
o 11,5	2,181
27,5	
50	5,120
76	
100	. 9,036

4º Chromate de plomb-potassium. — Le chromate de plomb se combine au chromate de potassium pour donner un seul sel double de formule  $CrO^4Pb$ ,  $CrO^4K^2$ :

	Trouvé.	Calculé.
° Cr O <sup>4</sup> Pb	62,95	62,47
$\mathrm{Cr^2O^3}$	29,10	29,38
$\mathrm{H}^2\mathrm{O}$	0,21	»

Ce sel est décomposable par l'eau et est par conséquent tout à fait analogue au sulfate double SO<sup>4</sup>Pb, SO<sup>4</sup>K<sup>2</sup>. Ce sel présente la particularité que sa décomposition diminue nettement lorsque la température s'élève; il n'est stable, en effet, qu'à partir des concentrations suivantes, rapportées à 100 parties d'eau:

el I	Température.	Cr O4 K2.
	10	
:	27,5 3 <sub>7</sub> ,5	7,629
	50	•
	100	

THERMOCHIMIE. — Sur la chaleur de formation du sulfure de manganèse. Note de MM. S. WOLOGDINE et B. PENKIEWITSCH, présentée par M. H. Le Chatelier.

and the grain at more than a

Pour déterminer la chaleur de combinaison du soufre avec le manganèse pour la formation de MnS anhydre, nous avons essayé d'utiliser deux méthodes différentes. La première méthode, qui n'a pas d'ailleurs donné les chiffres assez concordants, consistait dans l'oxydation du sulfure dans l'obus calorimétrique, rempli d'oxygène, avec une quantité déterminée de charbon de bois. Dans ces conditions, le manganèse s'oxyde avec formation de Mn<sup>3</sup>O<sup>4</sup> et le soufre donne un mélange de deux acides : sulfurique et sulfureux. Les chaleurs obtenues par cette méthode pour 1<sup>5</sup> de MnS sont : 799, 786, 818, 840<sup>cal</sup> donnant pour moyenne 811<sup>cal</sup>, qui correspond à 70<sup>cal</sup>,535 par molècule. Ce chiffre est de beaucoup plus grand que le chiffre donné par J. Thomsen (¹) pour le sulfure hydraté — 44,399.

Étant donnée cette discordance, nous avons résolu de faire une autre série d'observations par une méthode plus exacte. Cette deuxième méthode était basée sur l'observation de la chaleur dégagée par la combinaison directe de Mn + S finement pulvérisé et comprimé en pastille dans la bombe de Mahler en atmosphère d'azote. Cette pastille placée, dans une nacelle brasquée de kaolin, était allumée par une quantité déterminée d'un mélange d'aluminium et de chlorate de potasse avec un fil de coton fulminant.

Pour doser à la fois la quantité de sulfure de manganèse et de sulfure d'aluminium nous avons traité le contenu de la bombe après chaque expérience, d'abord avec de l'eau et puis avec de l'acide chlorhydrique. L'hydrogène sulfuré, formé pendant le premier et le deuxième traitement, était absorbé séparément par l'eau bromée et précipité à l'état de BaSO4. Les chaleurs dégagées par combustion du fil de coton fulminant et de l'aluminium ont été déterminées préalablement et sont égales respectivement à 720° at 2200° at par gramme. Pour faire les corrections dues au dégagement de chaleur résultant de la formation de Al<sup>2</sup>S<sup>2</sup> et de la réaction Al<sup>2</sup>S<sup>3</sup>. 

H<sup>2</sup>O nous nous sommes servis des chiffres de M. Sabatier (<sup>2</sup>). Les résultats obtenus par cette méthode sont donnés dans le Tableau suivant:

<sup>(1)</sup> J. Thomsen, Syst. Durchführ, thermochemischer Untersuchungen, p. 240.

<sup>(2)</sup> P. SABATIER, Comptes rendus, t. 90, p. 819.

Byr in s	<u>.</u>		Élévations		-	Chaleurs dégagées	de
Nos	Quantités de mélange Mn + S.	Mn S formé,	de température calorimétrique.	Chaleurs totales.	Corrections.	par mélange Mn + S.	formation de Mn S pour 1s.
26	3 <sup>\$</sup> ,5345	3,0720	o, 985	2985	732	2253	733
27	5,2469	4,7390	1,250	3787	398	3389	715
28	6,4053	5,6300	1,535	465 r	552	4099	728
29	7,2453	6,2260	^ 1,736	526o	663	4597	738
$5\pi$	3,2913	3',0868	0,841	2548	<b>323</b>	2225	721
$-6\pi$	3,8253	3,4000	1,018	3084	282	2802	824 :
33	6,9648	6,0450	1,615	4893	56 I	433 <b>2</b>	717
35	. 7, <sub>7</sub> 868	6,7700	1,758	5327	495	4832	714

Moyenne pour 26, 27, 28, 29,  $5\pi$ , 33,  $35:723^{cal}$  pour 15 de MnS, ou pour 1<sup>mol</sup> de MnS (87):  $62^{cal}$ , 901.

Conclusions. — Comme on le voit, les chiffres obtenus par cette méthode sont beaucoup plus concordants que ceux obtenus par la première, mais ils sont toujours supérieurs au chiffre de J. Thomsen. Étant donnée la plus grande exactitude de notre deuxième méthode, on peut prendre pour la chaleur de formation du sulfure de manganèse métallique et du soufre octaédrique, comme chiffre probable, 723° al par gramme de sulfure ± 10 ou 62° al, 901 par molécule.

CHIMIE MINERALE. — Préparation du métaphosphate de sesquioxyde de molybdene. Note de M. A. Colani, présentée par M. A. Haller.

En cherchant à préparer des phosphates de molybdène, j'ai obtenu, par la méthode d'Hautefeuille et Margottet (¹), un métaphosphate de sesquioxyde de molybdène, bien défini et intéressant, car le sesquioxyde de molybdène n'a été préparé jusqu'ici qu'à l'état hydraté, la seule analyse qui en soit citée par Gmelin et Friedheim est bien peu précise et ses sels, fort mal connus, ne semblent pas avoir été analysés; d'autre part, il n'existe pas de composé de l'acide phosphorique et du molybdène où ce dernier joue le rôle de base, sauf un produit signalé, sans mode de préparation, par Comey (²), avec la formule douteuse Mo² (PO⁴)² et admis très dubitativement par Hoffmann (³).

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 96, 1883, p. 849.

<sup>(2)</sup> A Dictionary of Chem. Solubil. Inorg., p. 308

<sup>(3)</sup> Lexikon anorg. Verb., t. II, p. 708.

En réduisant par l'hydrogène au rouge sombre, dans un creuset de Rose en or, de l'acide molybdique dissous dans 6 fois son poids d'acide métaphosphorique, on obtient, après épuisement par l'eau, une poudre jaune cristalline, toujours mêlée de fragments d'un verre vert; ce verre se produit partout où il y a réduction incomplète de l'acide molybdique en présence d'une trop faible quantité, par suite d'évaporation, d'acide phosphorique.

On arrive au même corps jaune en chauffant du sulfure de molybdène anhydre MoS², dans un courant de gaz carbonique, avec de l'acide orthophosphorique; on dissout ainsi lentement une bonne partie du molybdène, tandis qu'il se dégage un peu d'hydrogène sulfuré. Le liquide est d'abord bleu, puis brun, et en élevant la température vers le rouge, il se précipite une poudre jaune, parfois un peu verdâtre, répondant à la formule (PO³)³Mo, soit 3 P²O⁵, Mo²O³ (¹). On l'isole en reprenant le contenu du creuset par l'eau, puis par l'acide nitrique, pour dissoudre le sulfure de molybdène, dont une partie reste toujours inattaquée, même si l'on évapore la majeure partie de l'acide métaphosphorique. On termine par un rapide traitement à l'eau régale pour enlever un peu d'or pulvérulent provenant du creuset.

J'ai obtenu plus commodément ce même phosphate en réduisant au rouge, dans un courant de gaz carbonique, l'acide molybdique, dissous dans l'acide métaphosphorique par un excès de sulfure de molybdène. On observe au début de la chauffe un dégagement parfois abondant d'acide sulfureux. On peut aussi employer avec de plus faibles rendements le phosphore rouge comme réducteur; d'autres métalloïdes comme le soufre, le sélénium ne sont pas des réducteurs assez énergiques; d'autres, comme l'arsenic, agiraient peut-être, mais risquent d'attaquer les creusets d'or. Dans toutes ces préparations, il faut chauffer les creusets de Rose avec beaucoup de lenteur pour éviter la formation d'une mousse abondante par suite de dégagement gazeux.

De quelque manière qu'on opère, on obtient un produit dont la couleur varie du jaune soufre au blanc sale quand il est en poudre fine, parfois agglomérée en masse spongieuse. Il est formé de cristaux peu nets, très maclès, agissant sur la lumière polarisée. Quand il a été préparé par réduction de MoO³ par MoS², il présente de nombreuses facettes très brillantes. On distingue alors des pointements pyramidaux plus ou moins aigus et sur certains cristaux des faces paraissant appartenir à un rhomboèdre voisin du cube.

Densité à o: 3,28.

Le métaphosphate de molybdène est inaltérable à l'air sec; chauffé il ne s'oxyde que superficiellement. L'eau en tube scellé, vide d'air, l'attaque

<sup>(1)</sup> Calculé:  $Mo^2O^3 = 36$ , o;  $P^2O^5 = 63$ , 9. Trouvé:  $Mo^2O^3 = 36$ , 1;  $P^2O^5 = 63$ , 7.

vers 250° à 300° en lui enlevant de l'acide phosphorique (propriété commune à un grand nombre de métaphosphates); en même temps on observe un faible dégagement d'hydrogène. Il est intégralement soluble en tube scellé à 200° dans les solutions faiblement sulfurique de bichromate de potasse ou d'acide iodique. Il est pratiquement inattaquable à 100° par les acides chlorhydrique, nitrique ou sulfurique, concentrés ou étendus; l'acide sulfurique l'attaque vers sa température d'ébullition avec dégagement d'anhydride sulfureux; en même temps, l'acide se colore en vert, puis en bleu. Il est lentement soluble dans l'eau régale chaude. Les solutions alcalines concentrées l'attaquent à 100° en donnant une matière noire. Fondu avec les phosphates alcalins, il donne des phosphates doubles.

En opérant de même avec le tungstène, je n'ai pu obtenir jusqu'ici que

des composés solubles dans l'eau.

CHIMIE GÉNÉRALE. — Influence catalytique du kaolin sur la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène. Note de M. Jacques Joannis, présentée par M. H. Le Chatelier.

Les circonstances dans lesquelles l'hydrogène et l'oxygène se combinent ont fait le sujet de divers travaux qui ont mis en évidence l'influence catalytique de différentes substances. J'ai pensé qu'il pourrait être intéressant de rechercher quel était, dans ce cas, le processus de la réaction.

La combinaison de H<sup>2</sup> et de O<sup>2</sup> est pratiquement irréversible aux températures où j'ai opéré, la décomposition de l'eau ne commençant à être sensible que vers 1000°; de plus, cette réaction, en l'absence de catalyseur, est pratiquement nulle, non seulement à la température ordinaire, mais encore, comme on le verra par la suite, dans d'assez larges limites de température.

La méthode employée consiste à faire passer, en un temps connu, un volume mesuré de gaz tonnant  $(2H^2 + O^2)$  sur le catalyseur porté à une température fixe et à mesurer la partie combinée de ce gaz.

L'appareil se composait de deux voltamètres (électrodes de platine et solution phosphorique) qui, traversés par un même courant électrique, donnaient, en des temps égaux, des volumes de gaz tonnant égaux. Le gaz produit par le premier débouchait directement sur la cuve à mercure; celui du deuxième voltamètre passait sur le catalyseur contenu dans un tube de verre maintenu à la température fixe T dans un thermostat (four électrique à résistance, muni d'un régulateur à mercure), puis venait se dégager aussi sur le mercure. Un dispositif spécial (long tube capillaire) permettait d'obtenir des bulles moindres que o<sup>cm²</sup>, 1.

Le four étant réglé à la température T et le courant électrique dans les voltamètres passant depuis un certain temps, on commençait à recueillir, simultanément et séparément, les deux gaz; puis on cessait de les recueillir lorsque le volume était suffisant. On notait l'heure du début et de la fin de l'expérience.

Le premier voltamètre donnait un volume de gaz  $v_1$  n'ayant pas subi le contact du catalyseur; le second, dans le même temps, par suite de la formation d'une certaine quantité d'eau due au passage sur le catalyseur, ne donnait qu'un volume  $v_2$  moindre que  $v_1$ : la différence  $v_1 - v_2$  donnait la partie combinée. Ces deux volumes, assez faibles ( $40^{\text{cm}^3}$  à  $100^{\text{cm}^3}$ ), étaient mesurés très exactement au moyen d'une jauge à mercure à volume constant et pression variable; ils étaient ramenés à  $0^{\circ}$  et  $760^{\text{mm}}$ .

Quant à la durée de contact du gaz avec le catalyseur, je n'ai pu l'évaluer d'une façon précise : j'ai dû me contenter de considérer une grandeur qui lui fût proportionnelle, par exemple la durée de passage de 1 cm² de gaz à la température T de l'expérience.

Cette durée t est donnée par la formule  $t = \frac{\Theta}{v(t+T)}$ , où  $\Theta$  est la durée totale de l'expérience.

Tout d'abord j'ai dû étudier l'influence des parois du vase (verre de Thuringe) sur le gaz tonnant : en effet tous les auteurs qui se sont occupés de la vitesse de réaction du gaz tonnant, Van't Hoff le premier, ont indiqué l'influence catalytique marquée et irrégulière du verre.

Dans une première série d'expériences, faites au moyen du dispositif précédemment décrit, mais où le thermostat (que j'ai abandonné depuis) était à air chaud, j'ai constaté cette activité et ses irrégularités; mais dans aucun cas, même avec un tube rempli de baguettes de verre, je n'ai pu constater de combinaison à 350°. Dans ces conditions de température, le verre de Thuringe peut être employé sans inconvénients.

Comme catalyseur, je me suis adressé d'abord au kaolin, substance ne possédant, il semble, aucune affinité pour H<sup>2</sup> ou O<sup>2</sup> et présentant une grande surface.

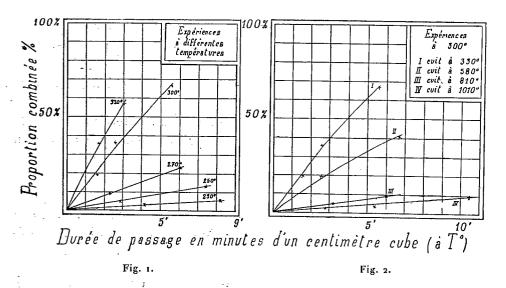
J'ai fait plusieurs séries de mesures sur différents échantillons. Voici les conclusions auxquelles je suis arrivé et à titre d'exemple les résultats de l'une de ces séries : ils se rapportent à une baguette de kaolin mesurant 40<sup>mm</sup> de long et 10<sup>mm</sup>, 4 de diamètre et pesant (séchée à 110°) 4<sup>g</sup>, 452.

Ces résultats sont réunis dans les groupes de courbes des figures 1 et 2. Ces courbes sont tracées en portant en abscisses les durées t précédemment définies et en ordonnées la proportion combinée correspondante, c'est-àdire  $\frac{100 (\rho_1 - \rho_2)}{c}$ .

La figure 1 montre la variation de la proportion combinée avec la durée t à différentes températures.

On voit que dès 230° l'action est mesurable et que, en ne dépassant pas 280°, la proportion combinée est proportionnelle à la durée t; de plus, le coefficient de proportionnalité croît plus vite que la température, comme il est à prévoir.

Mais lorsqu'on atteint 300°, on voit qu'il n'en est plus de même: la courbe cesse d'être une droite; la proportion combinée varie non seulement avec la durée de passage, mais encore avec le numéro d'ordre de l'expérience. Elle est d'autant plus faible que le kaolin a été chauffé plus longtemps: ici intervient un autre facteur, le degré de cuisson du kaolin. Il est mis en évidence par les courbes de la figure 2.



Toutes les expériences représentées sur cette figure (il s'agit toujours de la même baguette) ont été faites à une même température de 300°. Les courbes ne diffèrent que par l'état initial du kaolin : celui-ci a subi des cuissons de 2 heures environ aux températures indiquées sur la figure 2. On voit que l'activité du kaolin diminue rapidement avec la température de cuisson.

Or le kaolin, Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, 2Si O<sup>2</sup>, 2H<sup>2</sup>O, possède la propriété de perdre ses deux molécules d'eau de constitution vers 500°. On aurait pu croire qu'à ce départ d'eau était liée une augmentation de surface et par suite une augmentation d'activité; il n'en a rien été et c'est le contraire qui se produit.

Dans une autre série d'expériences faites avec trois baguettes de kaolin mesurant 40<sup>mm</sup> de long et 5<sup>mm</sup>, 5 de diamètre et pesant (séchées à 110°)

4<sup>g</sup>, 054, j'ai exagéré la durée et j'ai ainsi obtenu :

à 250°, pour t = 48', 24, une combinaison de 46,9 pour 100, à 270°, pour t = 31', 77, une combinaison de 82,8 pour 100,

sans que la courbe, d'ailleurs moins régulière, cesse d'être une droite.

Enfin à 300°, alors qu'après 8 heures de chauffe pour t=6,12 on a eu 44,97 pour 100, après 32 heures de chauffe pour t=5,87 on n'a plus eu que 33,47 pour 100. Une expérience faite après 56 heures de chauffe a donné un résultat sensiblement égal. De plus, dans cette opération, le kaolin avait perdu  $21^{mg}$ : il semble donc que la diminution d'activité soit liée au départ de l'eau.

Nous pouvons tirer les conclusions suivantes de cette étude :

1º La présence du kaolin permet la combinaison de H² et de O² à des températures où elle n'a pas lieu dans le verre, et cela dès 230°;

2º Dans les conditions de mes expériences, la proportion d'eau formée

est proportionnelle à la durée de contact;

3° Le degré de cuisson préalable du kaolin est un facteur important de son activité : celle-ci diminue d'autant plus que la cuisson préalable a eu lieu à plus haute température.

CHIMIE ORGANIQUE. — Synthèses au moyen des dérivés organométalliques mixtes du zinc. Dicétones 1.4-acycliques. Note de M. E.-E. Blaise, présentée par M. Haller.

On ne connaît jusqu'ici, parmi les dicétones 1.4 de la série acyclique, qu'un seul terme : l'acétonylacétone. On sait que ce corps se prépare par saponification de l'éther diacétylsuccinique et la méthode serait certainement généralisable. Malheureusement, la préparation des éthers diacidylsucciniques repose elle-même sur celle des éthers acidylacétiques et ceux-ci, malgré le nombre des méthodes qui permettent de les obtenir, constituent encore des matières premières assez rares. Il m'a donc semblé intéressant dechercher à appliquer les dérivés organométalliques mixtes de zinc à la préparation des dicétones 1.4.

La méthode la plus simple consisterait évidemment à traiter les chlorures des acides de la série succinique par les iodures de zinc-alcoyles, mais ce procédé n'est pas applicable. En effet, dans cette réaction, le chlorure se comporte à peu près exclusivement comme s'il répondait à la forme

dissymétrique, de telle sorte qu'on obtient une lactone :

$$\begin{array}{c|c} CH^2 - C(Cl)^2 & CH^2 - C(R)^2 \\ & O + 2R - Zn - I & CH^2 - CO \\ & CH^2 - CO & CH^2 - CO \end{array}$$

Mais, dans ce cas, comme dans d'autres que j'ai signalés antérieurement, la difficulté peut être tournée par l'emploi des cycloacétals mixtes. Il suffit donc de préparer l'éther succinique d'un acide-alcool, puis le dichlorure d'acide du composé obtenu. On condense alors ce dernier avec le dérivé organo-zincique, puis on dédouble enfin le bis-cycloacétal formé.

$$\begin{split} & \text{COCl} - (\text{CH}^2)^2 - \text{COCl} \\ & \Rightarrow & \text{CO}^2\text{H} - \text{C}(\text{CH}^3)^2 - \text{O} - \text{CO}(\text{CH}^2)^2 - \text{CO} - \text{O} - \text{C}(\text{CH}^3)^2 - \text{CO}^2\text{H}} \\ & \Rightarrow & \text{COCl} - \text{C}(\text{CH}^3)^2 - \text{O} - \text{CO}(\text{CH}^2)^2\text{CO} - \text{O} - \text{C}(\text{CH}^3)^2 - \text{COCl}} \\ & \Rightarrow & (\text{CH}^3)^2\text{C} - \text{O} - \text{C} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{C} - \text{O} - \text{C}(\text{CH}^3)^2} \\ & \Rightarrow & \text{CO} - \text{O} \text{R}, & \text{R} \text{O} - \text{CO} \\ & \Rightarrow & \text{R} - \text{CO} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{R} + 2(\text{CH}^3)^2\text{C}(\text{OH}) - \text{CO}^2\text{H}. \end{split}$$

De toutes mes recherches antérieures sur les cycloacétals, il résulte que c'est, en général, l'acide oxyisobutyrique qui donne les meilleurs résultats; c'est donc à cet acide que je me suis adressé et je décrirai l'application de la méthode à la préparation du dipropionyl-éthane symétrique. L'action du chlorure de succinyle sur l'acide oxyisobutyrique, au bain-marie, donne l'acide succin-bisoxyisobutyrique avec un rendement de 70 pour 100. Cet acide est solide et bien cristallisé; il fond à 195°. Traité par le perchlorure de phosphore, dans des conditions convenables, il fournit le dichlorure d'acide correspondant. Ce dernier est solide et peut être purifié par cristallisation dans un mélange de toluène et d'éther de pétrole, à o°; il fond à 62°. Il n'est d'ailleurs pas nécessaire d'isoler le chlorure à l'état pur, il suffit de chasser l'oxychlorure de phosphore au bain-marie, dans le vide, et le résidu peut être utilisé directement. Le dichlorure d'acide n'est pas distillable, même dans le vide; il fournit avec l'aniline un dianilide cristallisant dans l'alcool en aiguilles et fondant à 144°-145°. La condensation du dichlorure avec l'iodure de zinc-éthyle donne un produit assez complexe, renfermant un composé neutre solide, des produits neutres liquides et, enfin, des produits acides, également liquides. Le composé solide constitue le bis-cycloacétal cherché; il cristallise dans l'alcool en prismes et fond à 129°-130°. Il est distillable dans le vide, sans altération notable, et bout à 197° sous 17<sup>mm</sup>. Les produits neutres liquides, saponifiés, donnent de l'acide oxyisobutyrique, de l'acide  $\beta$ -propionylpropionique et de l'éthyl- $\alpha$ -oxyisopropylcétone. Quant aux produits acides liquides, ils fournissent, par alcoolyse, de l'éther  $\beta$ -propionylpropionique ainsi que de l'éther  $\beta$ -propionylpropionique de l'oxyisobutyrate d'éthyle:

$$(CH^3)^2CH - O - CO - CH^2 - CH^2 - CO - C^2H^5$$
  
 $CO^2 - C^2H^5$ 

Ce dernier corps bout à 160°-161° et fournit une semicarbazone.

Le dédoublement du bis-cycloacétal se réalise le mieux par alcoolyse, au moyen de l'alcool méthylique renfermant un peu d'acide chlorhydrique en dissolution, suivant la méthode de M. Haller. Le rendement est sensiblement quantitatif et la dicétone, pure dès la première distillation, se prend très rapidement en une masse cristalline. Le dipropionyléthane sym. bout à 98° sous 14<sup>mm</sup>, et cristallise dans l'éther de pétrole, à 0°, en grandes lames fusibles à 34°-35°. Ce corps est miscible à la plupart des dissolvants organiques, mais très peu soluble dans l'eau. Comme je l'indiquerai dans des Notes ultérieures, il se distingue de l'acétonylacétone par beaucoup de ses propriétés chimiques. Je me bornerai à signaler dès maintenant qu'il se cyclise, sous l'influence des alcalis, en donnant, avec un excellent rendement, la méthyléthylcyclopenténone.

Quant au rendement en dicétone, il est d'environ 35 à 40 pour 100, par rapport au chlorure de succinyle, c'est-à-dire que 100<sup>5</sup> de ce chlorure fournissent 30<sup>5</sup> à 35<sup>5</sup> de dicétone. La méthode paraît donc bien susceptible d'une application pratique.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur la synthèse d'une méthylcyclopenténone. Note de M. Marcel Godchot, présentée par M. Jungsleisch.

I. En 1894, Looft (¹) réussit à isoler du goudron de bois une cétone cyclique non saturée, répondant à la formule C<sup>6</sup>H<sup>8</sup>O; l'étude des produits d'oxydation de ce corps permit à ce chimiste de lui attribuer la constitution

<sup>(1)</sup> Liebig's Annalen, t. 275, p. 336.

Enirgor, Bouveault (1) extrait le même composé des huiles de bois provenant surtout du hêtre et du chêne.

Il m'a paru intéressant de chercher à confirmer la constitution de cette cétone cyclopenténique en essayant de la reproduire synthétiquement, apportant ainsi, si possible, un argument en faveur des conclusions émises par Looft à la suite de son travail.

II. Comme matière première, je suis parti de la cyclopentane-dione-1.2, découverte par Dieckmann (²) et obtenue par lui en faisant agir l'acide sulfurique dilué sur l'éther dicétopentaméthylènedicarbonique, engendré luimême par condensation de glutarate d'éthyle et de l'oxalate d'éthyle, en présence d'éthylate de sodium. Ce savant a montré que cette dicétone jouissait de la remarquable propriété de se comporter, vis-à-vis de réactifs appropriés, tantôt comme un véritable composé dicétonique, représenté par la formule (1), tantôt comme une cétone-alcool, figurée par la formule (II):

$$CH^{2}$$
 $CO$ 
 $H^{2}C$ 
 $CO$ 
 $H^{2}C$ 
 $CO$ 
 $CO$ 
 $CO$ 
 $CO$ 
 $CO$ 
 $CO$ 
 $CO$ 

J'ai pensé que l'action sur un tel corps du réactif de M. Grignard présenterait quelque intérêt; elle me permettrait en effet de voir, tout d'abord, si, vis-à-vis de l'iodure de méthylmagnésium par exemple, cette substance se comporterait selon l'une ou l'autre des deux formes tautomères précitées: l'expérience réalisée m'a montré que le corps en question réagissait comme une cétone-alcool. En présence d'un excès d'iodure de méthylmagnésium, je n'ai obtenu, en effet, que le glycol, répondant à la formule CoH'O2, une seule molécule d'organo-magnésien étant entrée en réaction.

III. Ce glycol n'est autre chose que du méthyl-1-cyclopentène-2-diol-1.2 et il peut être représenté par la formule

<sup>(1)</sup> Bull. Soc. chim., 3e série, t. XXV, p. 435.

<sup>(2)</sup> Berichte der deut. chem. Gesell., t. XXX, p. 1470.

Abandonné à lui-même pendant plusieurs mois, il n'a pas cristallisé. Il bout à 79°-81° sous 15<sup>mm</sup>; sa densité à 16° est égale à 1,051 et son indice de réfraction, à la même température et par rapport à la raie D, est égale à 1,4734.

La réfraction moléculaire, calculée d'après ces données, est égale à 30,47; la théorie, d'après la formule indiquée plus haut, prévoit une valeur égale à 30,26. Ce glycol est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther; il ne m'a fourni aucun dérivé cristallisé ni avec l'isocyanate de phényle, ni avec le chlorure de benzoyle. Si l'on chauffe à 100°, pendant 3 heures, une partie de ce glycol en présence d'une partie d'acide oxalique et de deux parties d'eau, il se déshydrate; on entraîne par la vapeur d'eau le produit de la réaction et l'on extrait à l'éther la solution aqueuse obtenue dans cette opération; on obtient, par évaporation de la solution éthérée, un liquide, qui bout à 157° et qui répond à la formule C6H8O; ce composé, soluble dans l'eau, est une cétone; il se combine au bisulfite de soude; traité par le chlorhydrate d'hydroxylamine et l'acétate de soude, il fournit une oxime, fusible à 127°, dont le dibromure fond à 99°. Or, la méthylcyclopenténone, isolée par Looft, bout à 157° et son oxime, qui est fusible aussi à 127°, donne également un dibromure, fusible à 99°. Il y a donc identité parfaite entre les deux cétones synthétique et naturelle. D'autre part, la réaction de déshydratation, qui engendre le composé synthétique, ne peut se formuler que de la manière suivante :

De l'ensemble de ces résultats, on peut donc conclure que la constitution proposée par Looft pour la cétone naturelle est vérifiée par celle qui découle de la synthèse même de ce produit.

BOTANIQUE. — De la survie des tissus végétaux après le gel. Note de M. W. Russell, présentée par M. Gaston Bonnier.

Les cellules végétales, sous l'influence du froid, se contractent et l'eau contenue dans leur protoplasma, filtrant au travers des membranes, va, on

le sait, se congeler dans les méats ou dans certaines cavités du corps des plantes (†).

Les parenchymes à parois minces sont disloqués par l'accumulation des glaçons, et leurs éléments déformés, souvent même écrasés, ne contiennent bientôt qu'un protoplasma désorganisé par la perte totale de son eau.

La dissociation des éléments parenchymateux, ainsi que j'ai pu le constater chez de nombreuses plantes gelées, est rarement totale : la zone périmédullaire, l'endoderme, le parenchyme péricycle subsistent d'ordinaire, au moins partiellement; le parenchyme ligneux et le parenchyme libérien n'offrent parfois aucune altération.

Il est d'opinion courante que, chez une plante qui n'a pu résister au froid, il n'existe plus au dégel d'éléments vivants; or, à l'aide d'un réactif très sensible du protoplasma, le réactif de Ruzicka (²), j'ai reconnu que, même dans les tissus les plus disloqués, certaines cellules étaient vivantes après le gel et pouvaient, grâce à l'eau qu'elles avaient récupéré, survivre encore quelque temps. Dans les tissus pas ou peu dissociés, nombreuses étaient les cellules qui prenaient la teinte rouge caractéristique du protoplasma vivant.

La survie des tissus non endommagés peut se continuer longtemps après le dégel. C'est ce qui explique que des plantes, cependant flétries et en partie désorganisées, ne périssent définitivement qu'au bout de quelques jours et même parfois de plusieurs semaines (3).

La plante qui possède des éléments vivants dans ses tissus conducteurs et dans les parenchymes qui les avoisinent (zone périmédullaire, péricycle, etc.) ne succombe que très lentement; les cellules de parenchyme du bois et du liber sont, en général, celles qui meurent en dernier lieu: ainsi un Sonchus oleraceus, victime des gelées de la fin de décembre, contenait encore, le 9 février, de nombreux éléments vivants dans l'épais

(2) V. Ruzicka, Ueber tinktorielle Differenzen zwischen lebenden und abgestorben Protoplasma (Arch. ges. Physiol., 1. CVII, p. 437-534).

<sup>(1)</sup> PRILLIEUX, Effet de la gelée sur les plantes (Bull. Soc. Bot., 9869). — MÜLLER-THURGAU, Landwirtsch. Jahrb., 1883 et 1886. — MOLISCH, Ueber das Erfrieren der Pflanzen, Iéna, 1897. — MOLLIARD et MATRUCHOT, Action du gel sur les cellules (Revue gén. de Bot., 1902). — P. Sorauer, Wärmemangel (Handbuch der Pflanzenkrankheiten, t. I, 1909).

<sup>(3)</sup> Observations faites chez Papaver Rhæas, Sisymbrium officinale, Cheiranthus Cheiri, Trifolium pratense, Achillea Millefolium, Ballota fætida. Lamium album. Euphorbia silvatica, Mercurialis annua, Urtica urens, etc.

anneau libéro-ligneux du bas de sa tige totalement décortiqué et vide de parenchyme médullaire.

En résumé, la mort de la plante par le gel ne survient que très rarement d'une façon brusque; elle est d'autant plus retardée qu'il y a davantage d'éléments non endommagés et c'est en quelque sorte cellule par cellule que s'éteint l'activité vitale.

BOTANIQUE. — Recherches sur les pigments des chromoleucites. Note de M. V. Lubimenko, présentée par M. Gaston Bonnier.

On sait que tous les organes verts des plantes perdent, tôt ou tard, leur chlorophylle, au cours du développement normal. D'une manière générale, l'altération de la chlorophylle ne se produit que dans le tissu vivant. L'es expériences que j'ai faites en automne, sur des arbres aux feuilles caduques, m'ont montré que la fonction chlorophyllienne des feuilles prises en voie de jaunissement persiste jusqu'au moment de la disparition de la chlorophylle, tandis que leur fonction respiratoire reste très énergique bien plus longtemps.

Chez les plantes à feuilles persistantes, l'altération de la chlorophylle se produit, dans nos régions, périodiquement pendant l'hiver; dans ce cas, il s'agit d'une décomposition partielle du pigment vert, dont la partie perdue se renouvelle au printemps dans les mêmes cellules (1).

Les recherches de M. Rothert nous montrent que, chez les plantes tropicales, les feuilles, jeunes ou adultes, renferment souvent des chromoleucites ainsi que des chloroleucites dont une partie de la chlorophylle est remplacée par les pigments jaunes ou rouges (²). Enfin, le cas le plus connu et le plus démonstratif de la décomposition de la chlorophylle dans un tissu vivant, c'est l'altération de ce pigment dans le péricarpe des fruits qui prennent souvent ensuite différentes couleurs vives à cause de l'accumulation de pigments jaunes ou rouges dans les chloroleucites.

<sup>(1)</sup> D'après les dosages que nous avons fait ensemble, M. Monteverde et moi, la quantité de chlorophylle dans les feuilles brunes d'hiver de Thuia orientalis diminue de moitié, par comparaison avec la quantité normale. Voir N. Monteverde et V. Lubimenko, Recherches sur la formation de la chlorophylle, etc. (Bull. de l'Académie des Sciences de Saint-Pétersbourg, 1913).

<sup>(2)</sup> W. ROTHERT, Ueber Chromoplasten in vegetativen Organen (Anzeiger der Akademie der Wiss. in Krakau R. R. Biolog. Wiss., 1912).

Tous ces faits pris dans leur ensemble nous donnent à penser que la décomposition de la chlorophylle peut se manifester dans chaque cellule verte vivante sous l'action de certains agents chimiques élaborés par le

protoplasma.

Les expériences que j'ai faites sur les feuilles d'automne prises en voie de jaunissement m'ont montré que la décomposition de la chlorophylle ne se produit qu'en présence de l'oxygène libre de l'air; j'ai constaté le même fait pour les fruits de Lycopersicum esculentum, de Solanum Dulcamara, de Lycium ovatum et d'Arum orientale. Par conséquent, il est légitime de penser que, chimiquement, la décomposition de la chlorophylle dans le tissu chlorophyllien vivant est le résultat d'une oxydation particulière occasionnée par les enzymes oxydants. Etant donné l'intérêt important de ce phénomène pour la biologie et la chimie de la chlorophylle, j'ai entrepris des études détaillées sur le mode ainsi que sur les produits de son oxydation. En premier lieu, je me suis posé la question suivante : Quels sont les pigments qui remplacent la chlorophylle dans les chloroleucites, après sa destruction complète ou partielle?

Les recherches que j'ai faites avec M. Monteverde (') sur la lycopine et sur la rhodoxantine, faisaient déjà prévoir que ces deux pigments rouges s'accumulent souvent dans les chromoleucites après la disparition de la chlorophylle. Plus tard, j'ai examiné, profitant de mon voyage à Java, 60 espèces de plantes caractérisées par la vive couleur des chromoleucites dans leurs fruits où leurs feuilles, et j'ai constaté que, chez les plantes étudiées, les pigments qui remplacent la chlorophylle disparaissant peuvent être classés en deux groupes : le groupe de la lycopine et celui de la rhodoxantine. Les représentants du premier groupe sont plus nombreux et plus fréquents; ils se rapprochent plus ou moins de la lycopine typique et, pour cette raison, je les désigne provisoirement sous le nom de « lycopinoïdes ». Je les classe en quatre séries, suivant leurs propriétés physiques et chimiques. Chaque série, excepté la troisième, commence par un corps cristallisable auquel se rattache un nombre de pigments amorphes. Voici les spectres d'absorption dans le sulfure de carbone des représentants de chaque série.

<sup>(1)</sup> N. Monteverde et V. Lubimenko, Recherches sur la formation de la chlorophylle, etc. IV. Sur la lycopine et sur la rhodoxantine (Bull. de l'Acad. des Sciences de Saint-Pétersbourg, 1913).

-	Première série.	Deuxième série.	Troisième série.	Quatrième série.			
. •	Solanum Dulcamara.	Capsicum annuum.	Gonocarium obovatum.	Polyaltia littoralis.			
Première bande	λ 566-538	λ 560-540	λ 545-520	λ 545-520			
Deuxième bande.	λ519-499	λ 530-500	λ510-488	λ 500-480			
Troisième bande.	λ 48 1-468	λ 495-48ο	λ 465-455	»			

J'ai trouvé pour la première série onze pigments, pour la seconde douze, pour la troisième trois et pour la quatrième six. Le sulfure de carbone est le meilleur dissolvant pour tous ces corps et les couleurs de ses dissolutions sont identiques aux couleurs naturelles des pigments. Le représentant de la première série des pigments, la lycopine cristallisée, a été retrouvé chez les espèces appartenant à des familles très différentes, telles que les Cycadées, les Palmiers, les Aracées, les Magnoliacées, les Myristicinées, les Célastrinées, les Linacées, les Crucifères.

D'une façon générale, les chromoleucites d'une même plante contiennent plusieurs lycopinoïdes mélangés entre eux. Si l'on prend les fruits d'une plante riche en lycopine typique et si l'on examine ces fruits aux divers stades de leur développement, on constate que les lycopinoïdes amorphes se transforment petit à petit en lycopine cristallisée. Chez certaines plantes, comme par exemple chez l'Arum orientale, ce sont les lycopinoïdes amorphes qui forment la plus grande partie des pigments renfermés dans leurs chromoleucites; dans d'autres cas, comme chez le Lycopersicum esculentum, chez certaines espèces de Palmiers, etc., les lycopinoïdes amorphes se transforment presque totalement en lycopine cristallisée.

En ce qui concerne les pigments du second groupe, ils sont moins nombreux et moins variés; ils se distinguent des lycopinoïdes par leur solubilité facile dans l'acide formique concentré. J'ai constaté la présence de ces pigments chez les Conifères, les Selaginelles, les *Gnetum*.

Parmi les facteurs extérieurs, c'est surtout la température qui joue le rôle le plus important dans le processus de la formation et de l'accumulation des lycopinoïdes; la lumière n'est pas indispensable, mais elle accélère sensiblement ce phénomène. Si l'on tue le tissu par les vapeurs du chloroforme, l'accumulation des lycopinoïdes s'arrête au moment de la mort des cellules, tandis que la chlorophylle se transforme rapidement en chlorophyllane.

L'oxygène libre de l'air est nécessaire à la formation des lycopinoïdes, ce qui rend très vraisemblable l'idée que tous ces pigments sont des dérivés

de la chlorophylle qui se forment au cours de son oxydation dans le tissu chlorophyllien vivant. Il est probable que le nombre de ces dérivés est très grand; mais ce qui est intéressant, c'est que tous les pigments remplaçant la chlorophylle se rattachent à la lycopine et à la rhodoxantine, qui ne sont que les isomères respectivement de la carotine et de la xanthophylle.

BIOLOGIE GÉNÉRALE. — Développement expérimental des ergots et croissance de la crête chez les femelles des Gallinacés. Note de M. A. Pézard, présentée par M. Édmond Perrier.

Dans nos précédentes recherches, nous avons montré que, chez le coq domestique, le développement du plumage et des ergots n'est pas conditionné par une sécrétion interne testiculaire ('). Ces caractères ne sont pas influencés par la castration pré- ou post-pubérale.

D'autre part, la littérature scientifique nous offre un certain nombre d'observations relatives à des femelles de mammifères ou d'oiseaux qui ont pris des caractères de mâles à la suite d'une involution sénile ou pathologique de l'ovaire.

Étant donné, d'après tout ceci, que la présence des ergots ne constitue pas, chez les Gallinacés mâles, un caractère sexuel se développant sous l'influence d'une hormone testiculaire, on pouvait se demander si ces phanères ne seraient pas empêchés chez la femelle par l'action de l'ovaire fonctionnant comme glande à sécrétion interne.

Pour résoudre cette question, cinq poules sont mises en expérience à la Station physiologique du Collège de France, et quatre d'entre elles sont ovariotomisées.

Poules nées en mai 1913, à la Station physiologique, provenant d'œufs récoltés à la Station. Aucune poule à ergots parmi les parents immédiats de la couvée. L'ovariotomie est pratiqué d'après le procédé utilisé pour la castration des coqs. Les animaux sont régulièrement pesés et mensurés.

Poule nº 1. — Ovariotomie le 1er juillet 1913. Les ergots apparaissent en octobre (en même temps que chez les coqs de même âge); leur croissance est régulière (fig. 2), ils atteignent 8<sup>mm</sup> en janvier 1914. L'animal est autopsié le 29 janvier. Aucune trace d'ovaire.

<sup>(1)</sup> A. Pezard, Sur la détermination des caractères sexuels secondaires chez les Gallinacés (Comptes rendus, t. 153, 20 novembre 1911, p. 1027; t. 154, 29 avril 1912, p. 1183).

Poule n° 2. — Pas d'ergots en octobre et novembre. L'ovarotomie est pratiquée le 9 décembre : les ergots apparaissent aussitôt et croissent régulièrement. Longueur le 1<sup>er</sup> février : 5<sup>mm</sup> (fig. 3).

Poule nº 3. — Ovariotomie le 3 octobre 1913. — Aucun développement d'ergots. L'opération est vérifiée le 9 janvier 1914 : il reste une bribe d'ovaire qui est enlevée : les ergots pointent et atteignent en février 3<sup>mm</sup>.

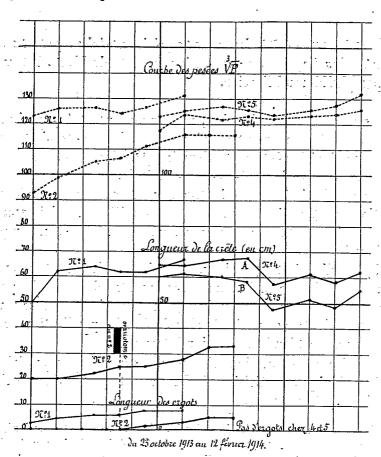


Fig. 1. — Croissance des ergots et de la crête chez la poule domestique. Nº 1 et 2. Poules ovariotomisées. — Nº 4. Poule témoin. — Nº 5. Poule incomplètement ovariotomisée.

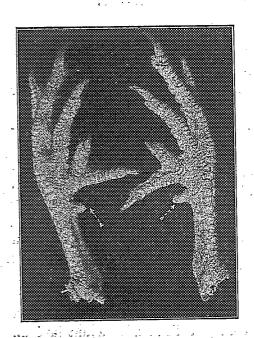
Poule nº 4. - Témoin non opéré; pas d'ergots.

Poule n° 5. — Ovariotomie incomplète le 1er juillet 1913. En décembre, nous constatons que le morceau d'ovaire; resté en place, s'est développé et que les ovules mûrissent. — Ponte le 12 décembre (un œuf seulement). — Arrêt de ponte fin décembre et janvier 1914. Reprise de la ponte en février. Pas d'ergots.

Les ergots se sont ainsi développés chez les animaux 1, 2 et 3. Leur crois-

sance est comparable à celle des ergots des coqs (2<sup>mm</sup> par mois environ). — On ne peut expliquer ce développement par l'action du traumatisme opératoire puisqu'il ne s'est pas produit chez le nº 5, soumis à deux opérations successives. On doit donc admettre que les ergots sont arrêtés, chez la poule normale, par une action empêchante de l'ovaire.

Nous avons suivi de même l'évolution de la crête chez les animaux en



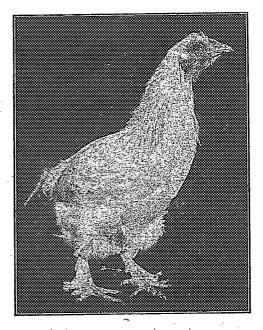


Fig. 2. - Pattes de l'animal nº 1.

Fig. 3. — Photo de l'animal nº 2.

expérience afin de voir si cet organe est influencé par l'ovaire. D'une façon générale, on peut répondre par la négative. Les poules sans ovaire présentent, comme les poules normales, une crête petite, molle et peu colorée.

Toutefois, tandis que la crête des nos 4 et 5 subit en décembre une régression d'une régularité remarquable (aux points A et B du graphique) la crête des nos 1; 2 et 3 croît d'une façon plus continue. Cela confirme les observations de G. Smith (1) qui a décrit des changements de volume de cet organe, en rapport avec la fonte, donc avec l'état de l'ovaire. La régression ayant coıncidé avec une période de froid humide, nous pensons, à l'inverse de cet

<sup>(1)</sup> G. Smith, On the Cause of the Fluctuations of the Fowl's Comb. (Quart. Journ. Micr., Sc., LVII, N. 1, 45-51, 1911b).

auteur, à une action des facteurs externes : il est vrai qu'elle se ferait par l'intermédiaire de l'ovaire sur lequel, comme le savent les aviculteurs, retentissent les conditions climatériques.

PHYSIOLOGIE. — Sucre protéidique et sucre virtuel. Note de M. Henri Bierry et M<sup>lle</sup> Lucie Fandard, présentée par M. Dastre.

Le sang, le sérum, le plasma des divers animaux renferment en quantités variables du sucre libre et du sucre engagé en combinaison ('). L'étude de ces deux variétés permet d'établir la glycémie totale et d'en évaluer les variations. Il est devenu nécessaire de préciser ce que nous entendons par sucre engagé en combinaison, sucre protéidique, et de différencier ce sucre du sucre faiblement combiné, sucre virtuel de M. R. Lépine et de ses collaborateurs.

M. R. Lépine et ses collaborateurs ont désigné successivement, comme sucre virtuel, un sucre faiblement combiné provenant de sources différentes. En 1891, il s'agissait de glycogène existant dans le sang; en 1905, de deux produits de conjugaison de l'acide glycuronique; de 1907 à 1911, d'une sorte de glycoside dédoublable par l'invertine et l'émulsine; en 1913, d'un sucre faiblement combiné, peu abondant et parfois même absent chez les chiens sains et neufs (C. R. Biol., 11 janvier 1913), mais beaucoup plus abondant « chez les chiens ayant souffert dans leur nutrition ». Ce sucre virtuel pourrait passer à l'état de sucre libre, in vitro, si l'on ajoute au sang un ferment tel que l'invertine ou un peu d'eau salée ayant lavé un réseau capillaire rendu exsangue par une saignée à blanc, ou bien encore un segment de vaisseau (Lyon médical, 14 décembre 1913).

Les expériences sur lesquelles M. R. Lépine et ses collaborateurs fondaient ces conclusions n'ont pas donné de résultats à divers physiologistes qui se sont proposé de les contrôler. L'expérience de 1891 n'a pas été vérifiée; elle ne l'a été ni par Arthus (Archives de Physiologie, 1892, p. 337), ni par nous-mêmes (C. R. Soc. Biol., 16 novembre 1912), ni enfin par J.-J.-R. Macleod (Journ. of biol. Chem., septembre 1913, p. 513). Il ne se produit pas, en esset, dans le sang, hors des vaisseaux, de sucre ou de substance réductrice (2) aux dépens du glycogène; il ne se produit du reste

<sup>(</sup>f) H. Bierry et L. Fandard, Biologie, 8 juin et 13 juillet 1912; Comptes rendus, 10 février, 30 juin 1913 et 5 janvier 1914.

<sup>(2)</sup> La glycolyse apparente, annoncée par M. R. Lépine et ses collaborateurs (C. R. Soc. Biol., 25 avril 1891), « comme la résultante de deux processus opposés: 1º la destruction du sucre au moyen du ferment glycolytique; 2º la formation du sucre

« aucun dégagement de sucre » dans le sang porté à 58°, comme l'ont cru MM. R. Lépine et Barral (1).

Relativement aux composés glycuroniques, cette autre source de sucre virtuel, les recherches postérieures de MM. A. Morel et Fraisse ne sont pas venues confirmer les expériences faites en 1905 par MM. R. Lépine et Boulud. Ces derniers auteurs (2) avaient distingué dans le sang « deux espèces de conjugaison de l'acide glycuronique : celles de la première espèce (A) réduisant la liqueur de Fehling au-dessus de 100°, ...celles de la seconde espèce (B) paraissant posséder un pouvoir sinistrogyre moindre que la précédente; ces deux combinaisons ne devenant réductrices que lorsque l'extrait de sang a été chauffé au-dessus de 100° en présence d'un acide faible ». MM. A. Morel et Fraisse (2), dans six tentatives, n'ont jamais pu obtenir de réaction permettant d'affirmer la présence d'acide glycuronique dans le sang.

En ce qui concerne le glycoside dédoublable par l'invertine et l'émulsine, nous avons repris les expériences relatives à sa présence dans le sang. Ce fait paraissait paradoxal d'après ce qu'on sait de la spécificité des ferments solubles, mais on pouvait penser à la rigueur qu'on avait affaire dans le sang à un mélange d' $\alpha$ - et  $\beta$ -glucosides et que l'invertine des auteurs était impure et renfermait en même temps une  $\alpha$ -glucosides

Nous avons suivi les indications de MM. R. Lépine et Boulud concernant le temps de contact du ferment avec le sang, ces auteurs ayant d'abord insisté sur ce fait que α la libération du sucre dans le sang normal est complète en 15 minutes » (4), puis déclaré ensuite qu'il était quelquefois nécessaire d'attendre 45 minutes. De nos recherches, les unes publiées (Biologie, 16 novembre 1912), les autres inédites, nous pouvons conclure qu'il n'y a pas d'augmentation de sucre dans le sang abandonné, in vitro, pendant 15 ou 45 minutes avec du suc digestif d'Helix pomatia qui renferme cependant une émulsine, une invertine et une α-glucosidase excessivement actives (5).

Le sucre virtuel de M. R. Lépine et de ses collaborateurs, intermittent, jamais isolé et conclu seulement d'analyses qui ne peuvent être considérées

dans le sang aux dépens du glycogène préexistant », n'a donc pas lieu d'être maintenue.

Contrairement à MM. R. Lépine et Boulud (Journ. de Physiol. et Pathol., 1905. p. 782) et d'accord avec M. Arthus, nous ajoutons que NaF ajouté au sang à la dose de 3 pour 100 empêche toute glycolyse et que, dans le sang ainsi fluoré, il n'y a « aucun dégagement » de sucre ou d'acide glycuronique.

<sup>(1)</sup> R. LEPINE et BARRAL, C. R. Soc. Biol., 25 avril 1891; Comptes rendus, 22 juin 1891.

<sup>(2)</sup> R. LEPINE et BOULUD, Journ. de Physiol. et Pathol., 1905, p. 782.

<sup>(3)</sup> A. Morel et Fraisse, Bull. Soc. chim., t. I, 1907, p. 659 et 1043.

<sup>(4)</sup> R. LEPINE et BOULUD, Comptes rendus, 13 mai 1907.

<sup>(5)</sup> H. Bierry, Comptes rendus, 26 juillet 1909 et 20 janvier 1913.

comme irréprochables (¹); ayant comme source des substances (glycogène, composés glycuroniques, glucosides) dont l'existence dans le sang est contredite (²); ne peut être confondu avec le sucre engagé en combinaison, sucre protéidique. (entrevu d'ailleurs par Pavy) et dont nous avons démontré l'existence.

Ce sucre protéidique, dont la présence est constante chez tous les animaux; qui est lié à des molécules protéiques (3); qui ne peut pas être mis en évidence par les expériences dont MM. R. Lépine et ses collaborateurs se servent pour obtenir leur sucre virtuel, ne doit pas être confondu avec ce dernier.

MICROBIOLOGIE. — Entraînement et séparation de microbes en suspension dans l'eau sous l'influence d'un courant d'air. Note de MM. A. TRILLAT et M. Fouassier, présentée par M. Roux.

Nous avons établi, dans une Note précédente, que la tension superficielle des liquides contenant des microbes en suspension exerçait une influence sur leur entraînement par un courant d'air.

Cet entraînement dépend aussi de la nature et de l'âge des microbes expérimentés: en nous appuyant sur cette remarque, nous avons pu réussir à obtenir des séparations microbiennes. La présente Note résume les travaux que nous avons entrepris sur ce sujet.

I. Les essais suivants montrent tout d'abord que les microbes sont plus ou moins entraînables selon leur origine.

On fait passer simultanément un courant d'air d'égale intensité (250cm³ par minute) dans une série de larges tubes d'essais contenant chacun 25cm³ d'une émulsion microbienne différente, préparée d'après le procédé que nous avons déjà plusieurs fois

<sup>(1)</sup> Telle est l'opinion de Maurice Arthus (Archives de Physiologie, p. 351, 1892, et Précis de Chimie physiologique, p. 177, Masson, 1913): « Il est bien démontré anjourd'hui, écrit-il, que le sucre virtuel n'existe pas et que les auteurs qui en ont admis l'existence se sont appuyés sur de mauvaises analyses. »

<sup>(2)</sup> Nous avons montré également (C. R. Soc. Biol., 16 novembre et 21 décembre 1912) que les preuves invoquées par MM. Lépine et Boulud pour affirmer la présence du maltose dans le sang n'étaient pas fondées. Ces auteurs, en particulier, employaient l'éther pour séparer la maltosazone de la glucosazone (C. R. Soc. Biol., 7 décembre 1901); or la maltosazone est insoluble dans l'éther.

<sup>(3)</sup> H. Bierry et A. Ranc, Comptes rendus, 26 janvier 1914.

indiqué et renfermant autant que possible un nombre voisin de germes. Après passage dans l'émulsion aqueuse, le courant d'air traverse deux autres récipients contenant chacun 20<sup>cm²</sup> d'eau stérilisée et refroidie, destinée à retenir les microbes entraînés qu'on numérait ensuite par les méthodes habituelles (¹).

Le Tableau suivant donne les résultats des essais entrepris simultanément sur divers microbes. Le passage de l'air a varié de 10 minutes à 2 heures; toutes les autres conditions d'expériences, telles que celles de la température, de l'âge des cultures et du dispositif, étaient rigoureusement les mêmes pour chaque expérience. Les chiffres du Tableau se rapportent à 1ºm³ de mélange du contenu des deux flacons disposés à la suite de l'émulsion aqueuse.

Tableau indiquant l'entraînement de quelques microbes en suspension dans l'eau sous l'action d'un courant d'air d'égale intensité.

	, I.	II.	III.
B. prodigiosus	5000 col	14 500 col .	7000 col
B. subtilis	o	o	o
Čoli-bacillë	3 <sub>7</sub> 5	2400	875
B. typhique	100	700	175
Proteus vulg	9o ·		15o
Staphylocoque doré	<i>7</i> 5	70	
B. diphtérique	o	15	o
Sarcine (2)	o	o	0

Plusieurs autres essais dans lesquels on a fait varier le dispositif, la durée et la vitesse de l'air ont donné des résultats semblables.

L'examen de ce Tableau permet de diviser les microbes expérimentés en trois classes: ceux qui sont très entraînables comme le *Prodigiosus*, ceux qui ne le sont pas (B. subtilis); enfin les microbes intermédiaires, comme le B. coli et le B. typhique: un dispositif plus perfectionné permettrait probablement un meilleur classement.

<sup>(1)</sup> Ce dispositif n'arrête pas la totalité des microbes entraînés, surtout quand ils sont de très petites dimensions. D'une manière générale, tous les microbes sont entraînables par un violent courant d'air : la différence d'entraînement entre les divers microbes expérimentés exige, pour être observée, un réglage d'air dont la vitesse, variable selon la forme de l'appareil, est obtenue par tâtonnement.

<sup>(2)</sup> Nous nous sommes assurés, par des essais de contrôle essetués sur les émulsions après le passage de l'air, que le nombre de microbes était encore infini dans chaque tube. On ne peut donc objecter que l'absence de microbes entraînés soit due à une destruction par l'action de l'air.

II. En nous basant sur ces résultats, nous avons cherché à réaliser des séparations microbiennes. Si l'on réunit dans une même émulsion aqueuse des microbes différents, le passage de l'air a pour effet de séparer grossièrement les espèces qu'on retrouve dans les récipients barboteurs disposés à la suite de l'émulsion.

L'expérience réussit bien en opérant sur deux microbes de dimensions très différentes comme le B. prodigiosus et le B. subtilis.

Les essais suivants ont été faits sur une émulsion de mélange de ces deux microbes : la durée du passage de l'air a varié de 20 minutes à 2 heures.

	Prodigiosus.	Subtilis.	
I	. 250	col O	
II	. 1100	0	
III		0	
IV	. 1250	0	
v	. 2500	15	

III. L'influence de l'âge de la culture pour un même microbe est mise en évidence dans le Tableau suivant qui indique les différences obtenues par le *B. proteus* selon qu'il provenait d'une ancienne ou d'une nouvelle culture.

	I.	II.	III.
B. proteus (culture de 4 mois)	$340^{col}$	225col	2000 <sup>col</sup>
B. proteus (culture de 18 heures)	10col	$24^{col}$	145col

Ces résultats peuvent être expliqués en partie par la différence qui existe entre les dimensions du *Proteus* vieux ou jeune, dimensions qui varient de 1<sup>\mu</sup>, 25 à 4<sup>\mu</sup> en longueur.

En résumé, on voit donc que, pour un même liquide d'une tension superficielle constante tenant des germes divers en suspension, le passage d'un courant d'air est capable non seulement d'effectuer des entraînements, mais aussi des séparations. Les résultats obtenus dépendent de la grosseur des microbes et de leur aptitude plus ou moins grande à être mouillés (Note précédente).

On peut dire qu'un microbe est d'autant plus entraînable dans nos conditions d'expériences que ses dimensions sont plus petites et lui permettent d'être renfermé dans les gouttelettes microscopiques qui, échappant à l'action de la pesanteur, peuvent être véhiculées au loin et séparées des gouttelettes contenant des microbes plus volumineux.

Sans envisager la possibilité d'une séparation complète de plusieurs

microbes en suspension dans l'eau, nos résultats permettront peut-être d'isoler les plus légers. La connaissance de ces faits est d'une grande utilité pour l'étude si importante du triage des germes en suspension dans l'atmosphère sous l'influence d'un courant d'air.

MICROBIOLOGIE. — Sensibilisation de l'organisme à certains produits bactériens par l'hématolyse. Note de MM. W.-J. Penfold et H. Violle, présentée par M. Roux.

Beaucoup de produits bactériens, dilués dans une grande quantité d'eau distillée, deviennent beaucoup plus toxiques en injection intra-veineusc.

Nous avons employé comme animal d'expérience le lapin. La quantité d'eau injectée fut généralement équivalente au <sup>1</sup>/<sub>30</sub> du poids du corps et, dans quelques cas, moindre. L'eau employée fut toujours distillée par deux fois et immédiatement utilisée après la seconde distillation, de telle sorte qu'elle était bactériologiquement pure.

Nous avons alors trouvé que:

1º Une masse d'eau distillée, équivalente au 1/30 du poids du corps d'un lapin, en injection intra-veineuse, est incapable de provoquer la mort de l'animal;

2º Une masse d'eau distillée, équivalente au 1/30 du poids du corps d'un lapin, en injection intra-veineuse, et à laquelle on a ajouté du bouillon de culture stérile, à raison de 1ºm³ par kilogramme d'animal, est également

incapable de produire la mort de l'animal;

3º Une toxine cholérique (¹), provenant d'une culture en bouillon de 4 jours, filtrée sur filtre Berkefeld, dont la dose léthale est supérieure à 2<sup>cm³</sup> par kilogramme d'animal, devient mortelle à la dose de ½ de centimètre cube, si, injectée dans les veines, elle a été préalablement diluée dans une masse d'eau distillée égale au ½ du poids de l'animal en expérience;

4° Une culture de choléra en bouillon de 18 heures a semblablement son pouvoir pathogène considérablement augmenté, si elle est de même

diluée dans une grande quantité d'eau distillée;

5° La toxine acquiert encore cette hyperactivité dans les conditions spéciales d'une injection intra-veineuse, non diluée, pratiquée 2 heures avant ou après une injection d'eau distillée.

<sup>(1)</sup> Préparée avec le vibrion cholérique isolé par Pottevin à Constantinople, en 1911.

- 6° Mêmes résultats avec deux injections séparées, l'une de toxine, intrapéritonéale, l'autre d'eau distillée, intra-veineuse.
- 7° Une injection saline hypertonique faite avant celle de toxine diluée en eau distillée ne diminue pas, d'une manière sensible, l'effet toxique rapide.
- 8° Les symptômes observés dans tous ces cas de mort par intoxication rapide sont de la paralysie commençant par l'avant ou l'arrière-train, du coma, des convulsions avec exophtalmie et opistothonox. La mort survient généralement en moins de 2 heures, et, dans quelques cas, est immédiate.
- 9° Nous avons obtenu cet effet d'augmentation de la toxicité avec le B. proteus, le B. pyocyanique, le B. dysentérique (Shiga), le B. prodigiosus, le B. du choléra des poules et la tuberculine de Koch.
- 10° Le cyanure de potassium et la strychnine n'ont pas un pouvoir léthal plus actif, lorsqu'on utilise cette méthode.
- 11° La lyse des globules rouges du sang, survenant lors de l'injection d'eau distillée dans l'organisme, est un élément très important dans la genèse de cet effet. L'action de l'eau distillée sur le plasma et les globules blancs paraît être insignifiante.

Il résulte de ces faits que l'organisme est sensibilisé à certains produits bactériens par l'hématolyse.

Nous proposons, pour désigner ce phénomène, dû à deux facteurs insuffisants, lorsqu'ils sont isolés, pour déterminer la mort, mais dont la réunion est suffisante pour la provoquer, le nom de toxohématolyse qui indique la coordination de cette action.

Hort et Penfold (1912) ont montré qu'une culture de bacilles typhiques, après dilution en eau distillée, devenait plus pathogène. Notre travail, très brièvement résumé ici, a eu pour but de généraliser et d'approfondir ce phénomène et d'en déterminer les causes.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Recherches sur les matières grasses formées par l'Amylomyces Rouxii. Note de M. R. Goupil, présentée par M. Roux.

Nous avons montré dans une précédente Note (1) que l'extractif obtenu en traitant l'Amylomyces Rouxii par l'éther pur et anhydre, était formé

<sup>(1)</sup> R. GOUPIL, Comptes rendus, 25 mars 1913.

de matières grasses auxquelles se trouvent mélangés des composés phosphorés organiques en proportions variables, avec l'âge de la culture.

En retranchant, du poids total de l'extractif, le poids des composés phosphorés exprimés en lécithine stéarique, on obtient, par différence, le poids de la matière grasse proprement dite. On sait déjà (') que les lécithines disparaissent après quelques mois; à partir de ce moment l'extractif est constitué par des glycérides seuls.

L'apparition des graisses dans la cellule se manifeste dès le plus jeune âge de la culture, mais la teneur la plus élevée en glycérides, pour une même quantité de tissu, coïncide sensiblement avec le maximum de développement du végétal.

. *	Poids	s de	Lécithine pour 100	Matières grasses pour 100
	plante sèche.	l'extractif.	de végétal.	de végétal.
Après 5 jours	··· 7,2	o, 56	ı,52	7 <b>,</b> 7
» 15 »	9	1,10	2,44	11,2
» 1 mois	10,7	1,50	2,99	14,1
» 2 » .,	.,, 14	2,94	2,00	21,0
» 6 »	13,7	3,41	traces	24,8
» [2 » .,	12,1	2,94	<b>»</b>	24,4
» 18 »	11	2,54	D	23,0
» 2 ans,	10,2	2,49	<b>»</b>	24,3

On voit par ces chiffres que la mucorinée n'utilise pas les graisses accumulées dans la période d'activité; on les retrouve en effet longtemps après la disparition de l'aliment hydrocarboné.

Il y a là une analogie avec les levures vieillies dans leur milieu.

L'aération de la culture n'apporte pas de modification dans l'évolution de la matière grasse, pourvu que le mycélium reste en contact avec son milieu liquide.

Dans l'expérience ci-après, la série non aérée est formée de matras dont le bouchon est traversé par un tube recourbé, à pointe effilée plongeant dans l'eau (ce dispositif permet la sortie du gaz carbonique sans qu'il soit possible à l'air extérieur de rentrer). La série aérée a été cultivée dans les fioles de Laborde, dont l'une des tubulures a été branchée sur une trompe à eau.

<sup>(1)</sup> R. Goupil, Comptes rendus, 25 mars 1913.

				Matières grasses exprimée pour 100 de végétal en acide oléique			de graisses rimée	s Indice de saponification		
				aéré.	non aéré.	aéré.	non aéré.	aéré.	non aéré.	
Après	5 . I	moi	is	$\mathbf{i6}^{g},2$	18,6	8,8	9, 1	245	232	
»	2	))		19,4	17,5	17,4	19,4	· 224	219	
» <u>.</u>	6	n		23,7	24,3	21,6	20,2	215	221	
n	8	<b>))</b> .	• • • • • •	22,5	23	20,1	19,5.	219	220	
n	10	))		24,4	24,1	21,2	19,9	222	221 .	

Dans ces conditions expérimentales, on constate seulement une saponification partielle de glycérides; la quantité d'acides libres mis en liberté ne dépasse pas 21 pour 100 (exprimés en acide oléique); mais la matière grasse ne diminue pas.

Par contre, la mucorinée pourra attaquer une portion importante des glycérides si l'on prend la précaution de la séparer complètement du liquide nutritif et d'enlever CO<sup>2</sup> au fur et à mesure de sa formation.

On opère sur des cultures ayant déjà élaboré leurs réserves graisseuses; dans l'expérience ci-dessous la fermentation a été arrêtée après 3 mois, et un premier ballon examiné a constitué le témoin initial; à l'aide d'un tube rigoureusement aseptique, on a siphonné dans les autres ballons les du liquide environ; le mycélium est venu reposer sur un support placé à l'intérieur, avant l'ensemencement. La moisissure étant maintenue dans une atmosphère humide par la petite quantité de liquide restée dans leballon, on a fait circuler lentement de l'air filtré au moyen d'une trompe à eau.

Le Tableau suivant rend compte de l'expérience :

	Matières grasses pour 100 de végétal.	Acidité libre pour 100 de graisses en acide oléique.	Indice de saponification.
Témoin initial	. 22,4	7,9	220
Après 15 jours d'aération	20,2	16,8	214
» 1 mois »	15,6	24	182
» 1 mois et demi d'aération.	11,3	27,1	155
» 2 mois d'aération	. 9,1	34,5	149

Comme on peut le constater :

1º La matière grasse a diminué d'environ 60 pour 100 en 2 mois;

2º Cette diminution a été précédée d'une saponification (l'acidité libre

a augmenté);

3º L'indice de saponification s'est abaissé graduellement; le végétal a donc consommé d'abord les glycérides dont le poids moléculaire est faible.

GÉOLOGIE. — Les schistes à goniatites de Guadalmez. Note de M. Jean Groth, présentée par M. H. Douvillé.

J'ai signalé en 1911 (Comptes rendus, séance du 23 janvier 1911) l'existence dans le bassin dévonien de Guadalmez (Sierra Morena) de couches à Céphalopodes. Depuis cette époque, j'ai pu y récolter de nouveaux matériaux et M. Haug a bien voulu revoir mes déterminations de goniatites.

Les schistes pyriteux de Guadalmez renferment, avec de nombreux Lamellibranches indéterminés, des empreintes de Cardiola (Buchiola) retrostriata. De plus, ils contiennent, en quelques points, des nodules très fossilifères qui m'ont fourni les espèces suivantes: Chiloceras circumflexum Sandb. Chiloceras? Sp., Tornoceras simplex v. Buch. Sp., Tornocerus bilobatum Wedekind, Tornoceras cf. cinetum Keyserling, Tornoceras sp., Orthoceras sp., Buchiola retrostriata v. Buch, Avicula sp., Modiomorpha?

J'ai pu y reconnaître en outre une Modiella figurée par Clarke en 1905

dans son Mémoire Sur la faune de Naples.

L'abondance, dans ces schistes, de *Buchiola retrostriata* v. Buch implique un âge néo-dévonien. L'absence de *Gephyroceras*, le grand nombre d'individus appartenant au genre *Chiloceras* semblent indiquer un âge famennien.

Cet ensemble, assez puissant à Guadalmez, semble passer latéralement, près de la Casa de la Vega, aux quelques lits de schistes pyriteux à Buchiola sp. intercalés entre les calcaires à Spirifer Verneuili et les grès calcarifères à Rhynchonella Mariana que j'avais attribués à tort en 1911 au Dévonien inférieur.

Le Dévonien supérieur de Guadalmez présente donc un faciès de mer profonde à Céphalopodes. C'est là un fait d'autant plus intéressant que ma découverte de 1911 n'est pas restée isolée. En effet, M. Pruvost a signalé, en 1912, l'existence de Clyménies dans les schistes à néréites de San Domingos (Portugal) qui font, eux aussi, partie de la Meseta ibérique.

Il semble dès maintenant possible de paralléliser les schistes de Guadalmez avec la zone à Chiloceras curvispina et Ch. subpartitum de Cabrières,

tandis que les schistes de San Domingos y seraient représentes par la zone à Clyménies.

En Bretagne, le niveau de Guadalmez drouve son équivalent dans les schistes famenniens de Rostellec à Chiloceras circumflexum, Tornoceras auxe et Bucholia retrostriata.

En Allemagne, il convient de paralléliser le niveau de Guadalmez avec celui de Nehden et avec les schistes à *Chiloceras*, d'autant plus que *Tornoceras Escoti*-présente deux lobes latéraux, n'a encore été signalé qu'à ce niveau se la valle de stoche.

Les Lamellibranches de Guadalmez semblent présenter des analogies avec ceux de la faune de Naples (Amérique du Nord) et la share de la faune de Naples (Amérique du Nord).

Le MacHaugeavait signaléien: 1968 la présence de Dévonien supérieure à Chiloceras subpartitum, Clyménies et Rachiolar retrostriatas dans fle Sud Oranais le commence de sem novembre union met la partitud de marie

L'affleurement de Guadalmez est situé géographiquement à mi-distance entre ce gisement et celui de Cabrières ell constitue idonc un galon entre eux et accentue encore « le capacière armonicain-varisque des chaînes paléozoiques du Sahara septentrional : En même temps il augmente notablement l'extension des faciès famenniens à Céphalopodes qui n'avaient pas
encore été signalés dans la Meseta ibérique constant.

GÉOLOGIE. — Sur les accidents secondaires qui ant affecté ile massif quiochtone de la Lare, près la Sainte-Baume. Note de Manden Bepelin, présentée par M. Pierre Termier, se conside 1 noinver-veu orbits.

ardiceerus sp., theimele retexacreetes v. Such. Arievite sp., does bere enec

Le massif dolomitique de la Lare s'étend, de l'Ouest à l'Est; entre le ruisseau de Vedre et la plaine de Nans. Il sépare la plaine de l'Huveaune, avec sa bordure de collines très complexes des Lagets et de la Gastaude, de la zone des collines de Nans et de la Coutronne qui bordent, au Nord, le plateau du Plan-d'Aups ('). C'est un des rares massifs qui ont toujours été considérés comme appartenant à une série incontestablement autochtone et qui n'a pris aucune part aux grands mouvements de la Provence. Cette conception est en grande partie exacte, mais il y a, sur le versant nord du massif, entre les Bosqs et Notre-Dame-d'Orgnon, des phénomènes de chevauchements incontestables dont l'étude présentait d'autant plus d'intérêt qu'ils n'avaient jamais été signales et qu'il ne semblait pas qu'ils d'intérêt qu'ils n'avaient jamais été signales et qu'il ne semblait pas qu'ils

a Maring of America (A. Re. 18 V.

<sup>(\*)</sup> Voir feuille au 30000 UArk (Carte geologique detaillée de la France). Se combile

epussentiavoir interimipontance idans l'explication des particularités de cette zone de l'Huveaune. Ils en ont, au contraire, une très grande, car ils nous donnent la clef de la transition entre la série normale de Saint-Zacharie et les séries en recouvrement de la Gastaude et des Lagets. Quand on suit la les séries en recouvrement de la Gastaude et des Lagets. Quand on suit la bordure sénomenne de la Lare, depuis les Incanaux, près des Bosqs, jusqu'à Notre-Dame-d'Orgnon, on voit les calcaires à hippurites reposer d'abord normalement, en transgression, sur les dolomies, avec interposition de bauxite, puis, peu à peu, en se dirigeant vers l'Est, leurs strates se redressent, deviennent verticales en face des Lagets, puis dépassent la verticale et, à la Gastaude, les dolomies de la Lare chevauchent nettement le Sénonien replié en un synclinal très aigu.

Ce chevauchement s'accentue entre la Gastaude et Notre-Dame-d'Orgnon et tout le paquet de dolomies qui forme une avancée très nettement indiquée, (cote 284), même sur les anciennes cartes, est en recouvrement

sur le Sénonien.

Les calcaires à hippurites débordent sur le pourtour entièrement limité par ce liseré réduit à une simple lame dans le ruisseau de Péruy. Cette lame se voit dans la portion E.-O. de ce ruisseau qui précède le dernier coude, elle passe de la sur le versant nord du mamelon de Notre-Dame-

d'Orgnon, puis s'élargit en l'enveloppant presque complètement.

Le long de la partie E.-O. de cette bande, une faille d'effondrement jalonne la limite de la partie chevauchée et de la série normale de Saint-Zacharie. On voit, aux abords de cette faille, les divers termes de cette série s'infléchir vers l'Ouest et plonger vers le Sud sous la lame du Sénonien renversé. C'est d'abord l'Infralias et le Lias dont les affleurements sont visibles jusqu'au ruisseau et enveloppent complètement le Trias, puis le Bajocien, le Bathonien et l'Oxfordien, très étirés dans la faille, et enfin le Séquanien et les dolomies dont les affleurements très réduits accompagnent eependant la lame sénonienne jusqu'au fond de la vallée. De telle sorte que le ruban de dolomies de la série normale très redressées dans la faille d'effondrement n'est séparé des dolomies chevauchées du Sud que par cette lame très effilée et parfois difficile à suivre. La faille d'effondrement ne s'étend pas à plus de 500<sup>m</sup> de Notre-Dame-d'Orgnon vers l'Est. Vers l'Ouest, par contre, elle doit se poursuivre sur toute la bordure triasique, puisqu'on n'a jamais signalé dans le contact, dont nous connaissons maintenant la nature, aucun terme bien net de la base de la série normale.

Les faits précédents nous autorisent logiquement à tirer les conclusions suivantes :

- 1º Le contact anormal du Trias et du Crétacé supérieur autochtone, entre Roquevaire et Saint-Zacharie, se fait par une faille assez voisine de la verticale le long de laquelle toute la série intermédiaire entre le Trias et le Sénonien s'est effondrée conformément à ce que l'on constate au sud de Saint-Zacharie;
- 2° Les massifs autochtones eux-mêmes peuvent présenter, dans les parties où la compression latérale a atteint son maximum, des phénomènes de chevauchement qui, bien que secondaires, peuvent avoir une répercussion très importante sur l'interprétation générale de la structure d'une région.

La séance est levée à 4 heures et demie.

Ph. v. T.

## ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 23 FÉVRIER 1914. .

PRÉSIDENCE DE M. P. APPELL.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le Président souhaite la bienvenue à M. P. Duhem, Membre non résident, qui assiste à la séance.

MÉCANIQUE RATIONNELLE. — Sur l'homogénéité des équations et sur la simplification des problèmes quand certaines quantités deviennent petites. Note de M. E. Guyou.

La simplification des équations des problèmes, quand certaines quantités deviennent très petites, a toujours été considérée jusqu'ici comme trop simple pour qu'il soit utile de préciser les règles à suivre pour éviter tout risque d'inexactitude. On se contente en général de prendre la quantité petite, au moindre degré où elle apparaît dans l'équation, comme infiniment petit principal, et l'on néglige les termes qui la contiennent à un degré supérieur.

C'est ainsi qu'on procède notamment pour l'étude du mouvement du solide de révolution pesant, lorsque la rotation r autour de l'axe de figure est très rapide; on prend pour infiniment petit principal l'inverse du carré de cette rotation; on montre ensuite que la différence des cosinus des distances zénithales est de l'ordre de cette quantité et l'on néglige ensuite les termes où la rotation r entre à un degré supérieur au second.

Ce raisonnement est un peu sommaire. Il est clair en effet qu'une quantité concrète, considérée isolément, ne peut être ni grande ni petite; elle ne peut l'être que par rapport à une quantité de même espèce; il serait de même

C. R., 1914, 1° Semestre. (T. 158, N° 8.)

incorrect de comparer une différence de cosinus qui est un nombre abstrait à une quantité concrète.

Il est à peine utile d'ajouter que, malgré l'insuffisance des arguments, les opérations exposées dans les Ouvrages classiques sont tout à fait correctes; les termes négligés sont bien réellement négligeables. Mais, dans certains problèmes, les mêmes arguments conduiraient à considérer comme termes du second ordre et, par suite, à négliger des termes plus grands que les termes conservés comme étant du premier ordre. C'est ce qui arrive notamment pour le problème considéré, lorsqu'au lieu de supposer, comme dans les Ouvrages classiques, que la vitesse angulaire initiale de l'axe est nulle, on suppose qu'elle est petite. Ce problème étant laissé de côté habituellement, on se demande si ce n'est pas cette difficulté inattendue qui l'a fait écarter; il est en effet plus général et, par suite, plus intéressant que le cas précédent; d'un autre côté, le simple bon sens indique qu'il est susceptible d'une solution analogue.

Toutes les difficultés sont levées quand la question est envisagée de la manière suivante: Les équations de la Mécanique sont toujours homogènes relativement aux trois unités fondamentales (masse, longueur, durée) de manière qu'une donnée concrète quelconque n'y peut intervenir que par son rapport à des quantités concrètes de même espèce. Les comparaisons de grandeurs ne doivent être appliquées qu'aux nombres abstraits qui expriment ces rapports, et non aux nombres qui expriment les quantités concrètes, car ces derniers varient avec les unités, et les propriétés qu'il s'agit d'établir en sont indépendantes.

Si, dans le problème classique cité plus haut, les résultats sont exacts malgré l'incorrection des raisonnements, c'est parce que, dans tout le cours du sujet, la quantité  $r^2$  n'intervient que par son rapport à la quantité

$$\frac{\dot{Mgl}}{A}$$

qui est, comme elle-même, de l'espèce (M°, L°, T-2). De sorte que c'est en réalité ce rapport que l'on suppose très petit; de même, c'est à lui que l'on compare ensuite la différence des cosinus.

Dans le problème généralisé, il n'en est plus ainsi; la rotation r apparaît associée à deux quantités données distinctes, l'une est comme dans le cas précédent la quantité

$$\sqrt{\frac{Mgl}{A}} = K;$$

l'autre est la vitesse angulaire initiale  $v_0$  de l'axe du corps. On se trouve ainsi en présence de deux rapports :

$$\frac{\mathbf{K}}{r}$$
 et  $\frac{\varphi_0}{r}$ ;

le premier ne figure dans l'équation qu'au second degré; mais on n'a aucun droit ici, sans restreindre la généralité du problème, de supposer la quantité  $\frac{K^2}{r^2}$  plus petite que  $\frac{v_0}{r}$ . (On verra même bientôt que, dans des cas moyens très plausibles, c'est la quantité du premier degré qui est la plus petite.) On est donc contraint, si l'on veut laisser au problème toute sa généralité, de considérer ces deux nombres au même titre comme infiniment petits du premier ordre, leurs carrés et leurs doubles produits étant du second ordre. Envisagée de cette manière, la solution du cas général est aussi simple que celle du cas particulier des traités classiques.

Pour conserver en évidence l'homogénéité de l'équation, on prendra pour constantes les quantités K, R et  $v_0$  définies par les relations ci-après :

$$K^2 = \frac{Mgl}{A}$$
,  $R = \frac{Gr}{A}$ ,  $v_0^2 = \psi_0'^2 \sin^2\theta_0 + \theta_0'^2$ :

on prendra en outre pour variable la quantité ε donnée par l'égalité

$$\varepsilon = \cos \theta - \cos \theta_0$$
.

L'équation du problème devient alors

$$\begin{split} (1) \quad \frac{1}{\mathrm{R}^2} \left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right)^2 &= f(\varepsilon) = 2 \, \frac{\mathrm{K}^2}{\mathrm{R}^2} \, \varepsilon^2 - \left(1 + \frac{\nu_0^2}{\mathrm{R}^2} - 4 \, \frac{\mathrm{K}^2}{\mathrm{R}^2} \cos\theta_0\right) \varepsilon^2 \\ &\quad - 2 \left[\sin^2\theta_0 \left(\frac{\mathrm{K}^2}{\mathrm{R}^2} - \frac{\psi_0'}{\mathrm{R}}\right) + \cos\theta_0 \, \frac{v_0^2}{\mathrm{R}^2}\right] \varepsilon + \sin^2\theta_0 \, \frac{\theta_0'^2}{\mathrm{R}^2}. \end{split}$$

Dans cette expression, la constante  $v_0$  fait double emploi avec une des composantes  $\psi'_0$  et  $\theta'_0$ ; elle est conservée pour abréger les écritures.

On sait que l'équation  $f(\varepsilon) = 0$  admet trois racines dont deux,  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$ , sont comprises entre  $-1 - \cos \theta_0$  et  $+1 - \cos \theta_0$ , et la troisième entre cette dernière limite et  $+\infty$ ; on sait enfin que la variable  $\varepsilon$  reste comprise entre  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$ .

Lorsque,  $\rho_0$  et  $K^2$  restant les mêmes, R croît indéfiniment, la fonction  $f(\varepsilon)$  tend vers  $\varepsilon^2$ ; par suite les racines  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  tendent vers zéro. On voit, en outre, que les racines du trinôme du second degré, formé par les trois derniers termes, seront de l'ordre de  $\frac{K^2}{R^2}$  et de  $\frac{\rho_0}{R}$ , c'est-à-dire du premier

ordre, ainsi que les valeurs de  $\varepsilon$  comprises entre elles. Les différences entre les racines  $\varepsilon$ , et  $\varepsilon_2$  et les deux racines du trinôme seront du second ordre. La fonction  $f(\varepsilon)$  comprendra donc des termes du 2°, du 3° et du 4° ordre, et l'on pourra ne conserver que ceux du second ordre. Il viendra ainsi

(2) 
$$\frac{1}{R^2} \left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right)^2 = -\varepsilon^2 - \varepsilon \sin^2\theta_0 \left(\frac{K^2}{R^2} - \frac{\psi_0'}{R}\right) + \sin^2\theta_0 \frac{\theta_0'^2}{R^2}.$$

Si l'on pose

$$\theta = \theta_0 + \eta$$

on aura, en négligeant les termes du second ordre,

$$\varepsilon = \cos \theta - \cos \theta_0 = - \eta \sin \theta_0$$

et, par suite, en substituant dans l'équation (2),

$$\begin{split} \frac{\sin^2\theta_0}{\mathrm{R}^2} \left(\frac{d\eta}{dt}\right)^2 = & -\eta^2 \sin^2\theta_0 + 2\eta \sin^3\theta_0 \left(\frac{\mathrm{K}^2}{\mathrm{R}^2} - \frac{\psi_0'}{\mathrm{R}}\right) + \sin^2\theta_0 \frac{\theta_0'^2}{\mathrm{R}^2}, \\ \frac{\mathrm{I}}{\mathrm{R}^2} \left(\frac{d\eta}{dt}\right)^2 = & -\eta^2 + 2\sin\theta_0 \left(\frac{\mathrm{K}^2}{\mathrm{R}^2} - \frac{\psi_0'}{\mathrm{R}}\right)\eta + \frac{\theta_0'^2}{\mathrm{R}^2}. \end{split}$$

Si l'on pose

(3) 
$$\begin{cases} \frac{\rho'_0}{R} \cos V'_0 = \left(\frac{K^2}{R^2} - \frac{\psi'_0}{R}\right) \sin \theta_0, \\ \frac{\rho'_0}{R} \sin V'_0 = \frac{\theta'_0^2}{R^2}, \end{cases}$$

l'équation du mouvement devient

$$\frac{1}{R^2} \left( \frac{d\eta}{dt} \right)^2 = -\eta^2 + \frac{\rho_0'}{R} \cos V_0' \eta + \frac{\rho_0'^2}{R^2} \sin^2 V_0',$$

d'où l'on tire en intégrant

(4) 
$$\theta = \theta_0 + \frac{\rho_0'}{R} \cos V_0' - \frac{\rho_0'}{R} \cos (Rt + V_0').$$

On déduit ensuite aisément de l'équation des aires

$$\psi' = \psi_0' + \frac{v_0'}{\sin \theta_0} \cos V_0' - \frac{v_0'}{\sin \theta_0} \cos (Rt + V_0'),$$

d'où, en tenant compte de la première des équations (3),

$$\psi' = \frac{\mathrm{K}^2}{\mathrm{B}} - \frac{v_0'}{\sin \theta_0} \cos(\mathrm{R}t + \mathrm{V}_0'),$$

d'où enfin

(5) 
$$\psi = \psi_0 + \frac{v_0'}{R\sin\theta_0}\sin V_0' + \frac{K^2}{R}t - \frac{v_0'}{R\sin\theta_0}\sin(Rt + V_0').$$

Interprétation géométrique des résultats (4) et (5). — Aux termes du second ordre près relativement à  $\frac{\rho'_0}{R}$ , le mouvement défini par (4) et (5) est celui d'un point M qui décrit un petit cercle de la sphère avec une vitesse angulaire constante R; le centre O de ce cercle étant entraîné luimème avec une vitesse de précession azimutale égale à  $\frac{K^2}{R}$ . Les deux mouvements s'effectuent dans le même sens autour du zénith Z, et du centre du cercle. Le rayon du cercle est égal à  $\frac{\rho'_0}{R}$ , l'angle  $V' = Rt + \rho'_0$  est celui que forme le rayon sphérique OM à l'instant t avec la direction zénithale OZ du cercle vertical. Enfin les coordonnées du centre O sont :

Distance zénithale..... 
$$\theta_x = \theta_0 + \frac{v_0'}{R} \cos V_0'$$
 Azimut.... 
$$\psi = \psi_0 + \frac{v_0'}{R} \sin V_0'$$

Ce mouvement est analogue au mouvement cycloïdal, et la trajectoire affecte des formes analogues à la cycloïde accourcie, à la cycloïde, ou à la cycloïde allongée suivant que la vitesse aux points les plus élevés est négative, nulle ou positive, c'est-à-dire suivant que, en valeur absolue, on a

$$\sin \theta_0 \frac{\mathrm{K}^2}{\mathrm{B}} <, = \mathrm{ou} > v_0.$$

ou, encore, suivant que la différence des carrés :

$$\sin^2\!\theta_0 \frac{K^4}{R^4} - \frac{\phi_0'^2}{R^2} \qquad \text{ou} \qquad \sin^2\!\theta_0 \frac{K^4}{R^2} - \left(\frac{K^2}{R^2} - \frac{\psi_0'}{R}\right)^2 \sin^2\!\theta_0 - \frac{{\theta_0'}^2}{R^2},$$

est négative, nulle ou positive.

Exemple. — Pour éclairer ce qui précède, voici un exemple dont les données sont très plausibles ( $\rho$  est le rayon de gyration du solide autour d'une perpendiculaire à son axe). Les unités sont du système C. G. S.

$$\theta_0 = 45^{\circ}$$
,  $V_0 = 60^{\circ}$ ,  $k^2 = \frac{981 \times l}{\rho^2}$ ,  $l = \frac{1}{3}$ ,  $\rho = 5$ ,  $R = 2\pi \times 10$ ,  $r_0 = \frac{2\varpi}{50}$ .

On obtient alors

$$\begin{split} \frac{\mathrm{K}^2}{\mathrm{R}^2} &= \frac{332}{10^5} \ (^1), \quad \frac{\rho_0}{\mathrm{R}} &= \frac{200}{10^5}, \quad \frac{\psi_0'}{\mathrm{R}} \sin\theta_0 = \frac{\rho_0}{\mathrm{R}} \cos 60^\circ = \frac{100}{10^5}, \quad \frac{\theta_0'}{\mathrm{R}} = \frac{100\sqrt{3}}{10^5}, \\ & \frac{\rho_0'}{\mathrm{R}} \cos \mathrm{V}_0' = \left(\frac{\mathrm{K}^2}{\mathrm{R}^2} - \frac{\psi_0'}{\mathrm{R}}\right) \sin\theta_0 = \frac{134}{10^5} = 4', 61, \quad \frac{\rho_0'}{\mathrm{R}} \sin\mathrm{V}_0' = \frac{100\sqrt{3}}{10^5}, \\ \frac{\rho_0'}{\mathrm{R}} &= \frac{220}{10^5} = 7', 56, \quad \mathrm{V}_0' = 52^\circ 28', \quad \frac{\rho_0'}{\mathrm{R}} \sin\theta_0 = 10', 7, \quad \frac{\mathrm{K}^2}{\mathrm{R}} = \frac{981}{750 \times 2\pi} = 11^\circ, 95. \\ \theta &= 45^\circ + 4', 61 - 7', 56\cos(3600^\circ t + 52^\circ 28'), \\ \psi &= \psi_0 + 8', 48 + 11^\circ, 95t - 10', 7\sin(3600^\circ t + 52^\circ 28'). \end{split}$$

CHIMIE ORGANIQUE. — Contributions à l'étude du benzhydrol; préparation du benzhydrol ou du tétraphényléthane symétrique (suite). Note (2) de MM. Paul Sabatier et M. Murat.

1. Dans une Communication récente (3), nous avons indiqué que la préparation du benzhydrol, pratiquée par nous en faisant agir soit l'aldéhyde benzoïque, soit le formiate d'éthyle, sur le bromure de phénylmagnésium, nous avait conduits à un rendement minime.

La cause de cet insuccès (avantageux dans une certaine mesure, puisque la préparation nous a fourni du tétraphényléthane symétrique au lieu du benzhydrol) réside dans les conditions spéciales selon lesquelles nous avions poursuivi la réaction.

En effet, en se plaçant dans des conditions différentes, ainsi que nous l'ont fait connaître par des Communications personnelles M. Grignard luimême, et MM. les professeurs Meerwein (de Bonn) et Bistrzyski (de Fribourg), et ainsi que nous l'avons vérifié nous-mêmes, le rendement en benzhydrol peut être très élevé et voisin du rendement théorique.

Tout dépend de la manière dont on termine l'opération après hydrolyse du complexe organomagnésien

$$\begin{array}{c} C^6\,H^5 \\ C^6\,H^5 \end{array} \hspace{-0.5cm} \text{CH} - O\,Mg\,Br.$$

2. Pour préparer pratiquement le benzhydrol, on peut traiter le magma

(2) Reçue dans la séance du 16 février 1914.

<sup>(1)</sup> On voit que  $\frac{K^2}{R^2}$  est sensiblement plus grand que  $\frac{r_0}{R}$ .

<sup>(3)</sup> Paul Sabatier et M. Murat, Comptes rendus, t. 157, 1913, p. 1496.

cristallin par l'eau acidulée d'acide sulfurique en refroidissant convenablement. Après dissolution totale, saturation par le bicarbonate de sodium, et lavage rapide, le liquide éthéré est décanté et on lui enlève l'éther par chauffe au bain-marie. Par refroidissement, la liqueur abandonne une cristallisation abondante de benzhydrol à peu près pur, facile à purifier complètement par une nouvelle cristallisation dans la ligroïne ou l'alcool.

3. Au contraire, si, comme nous l'avions fait nous-mêmes, au lieu de laisser cristalliser le benzhydrol dans le liquide débarrassé d'éther, on distille de suite ce liquide, dans l'espoir d'obtenir par fractionnement le benzhydrol, les résultats obtenus sont tout à fait différents.

A la suite de produits de tête qui contiennent le reste de l'éther, l'eau, les petites proportions de bromobenzène et, selon le cas, d'aldéhyde benzoïque ou de formiate d'éthyle, la distillation fournit de 280° à 330° une proportion importante de liquides, qui devraient renfermer tout le benzhydrol (qui bout à 298°), et il reste à 330° dans le ballon une certaine dose de liquide visqueux rouge orangé.

La portion principale (280°-330°) cristallise partiellement, mais les cristaux déposés sont constitués non par du benzhydrol (qui fond à 68°), mais par du tétraphényléthane symétrique, à peu près insoluble dans l'alcool

et fondant à 211°.

D'ailleurs, si l'on reprend par un excès d'alcool l'eau mère de ces cristaux, la solution claire obtenue tout d'abord se trouble et fournit un dépôt abondant de cristaux blancs du même tétraphényléthane : la liqueur alcoolique qui reste fournit, par élimination de l'alcool, un mélange de diphénylméthane et de benzophénone, ne contenant qu'une petite proportion de benzhydrol.

De même, les queues de distillation qui sont demeurées dans le ballon à 330°, reprises par un excès d'alcool, donnent lieu à une séparation nou-

velle de cristaux de tétraphényléthane.

C'est à ces conditions que se rapportent les préparations visées dans notre Communication précédente du 22 décembre.

4. On voit donc que la distillation du benzhydrol, effectuée en présence de diverses matières étrangères introduites par les réactions de formation, ne peut avoir lieu sans qu'il subisse une destruction à peu près complète selon le mécanisme que nous avons décrit dans notre Note (p. 1498), c'està-dire avec élimination d'eau et production de benzophénone, conjoin-

tement à du diphénylméthane et surtout à du tétraphénylméthane symétrique.

La distillation, effectuée sous pression réduite au voisinage de 45<sup>mm</sup> de mercure, conduit au même dédoublement.

Au contraire, le benzhydrol pur fondu peut être pratiquement distillé à 298°, sous la pression ordinaire sans dédoublement appréciable, et ce n'est que très lentement que, maintenu à 298° dans un appareil à reflux, il sé change en oxyde de benzhydrile (1).

Sa déshydratation rapide à peu près complète, dans les conditions qui viennent d'être décrites, est donc la conséquence d'une véritable catalyse produite par les petites quantités de matières étrangères que renferme la dissolution de benzhydrol au sortir du complexe organomagnésien. Cette déshydratation doit sans doute comporter la formation intermédiaire d'oxyde de benzhydrile produit en premier lieu, et qui se détruirait ensuite en benzophénone, et tétraphényléthane, accompagné de diphénylméthane.

Nef a constaté que l'oxyde de benzhydrile (C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>)<sup>2</sup> CH.O.CH (C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>)<sup>2</sup> se transforme lentement, au-dessus de 300°, en un mélange de tétraphényléthane, benzophénone et diphénylméthane (<sup>2</sup>).

Mais tandis qu'à partir de l'oxyde de benzhydrile pur, cette destruction totale demande au moins 8 heures à 300°, le dédoublement total est effectué très vite par catalyse à partir du benzhydrol.

5. Le maintien de petites doses d'acide ou de matières salines dans le mélange doit suffire à provoquer cette catalyse: nous avons pu le vérifier par une expérience directe. 105 de benzhydrol pur sont dissous dans 50cm² d'éther et l'on ajoute à la dissolution 2cm² d'acide chlorhydrique concentré. Après quelque temps de repos, on chasse l'éther au bain-marie: la solution refroidie à ce moment dépose des cristaux de benzhydrol fondant à 68°, mais si on la réchauffe et si on la distille, on voit brunir le liquide et l'on recueille, non plus du benzhydrol, mais du diphénylméthane bien caractérisé, de la benzophénone et du tétraphényléthane insolublé dans l'alcool froid et fondant à 210°; une certaine quantité de matières résineuses demeure dans le ballon.

Ces produits bruns résineux, de structure visiblement très complexe, sont d'autant plus abondants dans le traitement des complexes organo-

<sup>(1)</sup> LINNEMANN, Ann. Chem. Pharm., t. CXXXIII, p. 6.

<sup>(2)</sup> Nef, Ann. Chem. Pharm., t. CCXCVIII, 1897, p. 233.

magnésiens qu'on a plus imparfaitement réalisé la neutralisation de l'acide étendu employé pour l'hydrolyse.

6. On voit donc que le dédoublement rapide du benzhydrol impur pendant sa distillation est provoqué par la présence de petites doses de matières étrangères catalysantes telles que l'acide chlorhydrique.

D'ailleurs, l'orientation de ce dédoublement vers le système benzophénone-tétraphényléthane est sans doute favorisée par l'existence d'une véritable combinaison issue de ces deux substances.

Si l'on mélange molécules égales de benzophénone (qui fond à 47°) et de tétraphényléthane (qui fond à 211°), soit respectivement 15,8 et 35,3, et si l'on chauffe doucement, la benzophénone fondue dissout la totalité du tétraphényléthane: le mélange, ramené à la température ordinaire, constitue un liquide visqueux incolore, qui ne cristallise pas même au-dessous de 0°.

Si l'on ajoute une quantité suffisante d'alcool froid, tout se dissout; mais la dissolution; d'abord limpide, ne tarde pas à se troubler et elle dépose progressivement un dépôt très abondant et volumineux de cristaux blancs de tétraphényléthane pur, la solution ne retenant que la benzophénone.

La combinaison des deux corps ne survit que très peu à la dissolution dans l'alcool; mais son existence permet de comprendre comment, dans la distillation, les vapeurs de benzophénone entraînent vers 300°-330° celles du tétraphényléthane, qui ne pourrait pratiquement bouillir qu'au-dessus de 400°.

- M. CH. LALLEMAND présente des documents relatifs à la Réforme du calendrier, recueillis par M. G. LECOINTE.
- M. En. Prillieux fait hommage à l'Académie, en commun avec M. P. Marchal, du Tome premier des Annales du Service des Épiphyties, que nos Confrères publient en collaboration avec M. E. Foex, sous les auspices du Ministère de l'Agriculture.

## COMMISSIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination de Commissions de prix, chargées de juger les Concours de l'année 1914.

Le dépauillement du scrutin donne les résultats suivants :

Prix Wilde. — MM. Ph. van Tieghem, Darboux, Grandidier, Lippmann, Émile Picard, Guignard, Lacroix.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages ; MM. Violle, Baillaud.

Prix Longehampt. — MM. Chauveau, Guignard, Roux, Prillieux, Laveran, Dastre, Mangin.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Perrier, Maquenne.

Prix Saintour. — MM. Ph. van Tieghem, Armand Gautier, Guignard, Muntz, Roux, Bouvier, Termier.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Zeiller, Maquenne.

Prix Henri de Parville (Ouvrage de Science). — MM. Appell, Edmond Perrier, Darboux, Ph. van Tieghem, Émile Picard, Armand Gautier, Adolphe Carnot.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Violle, Guignard, de Freycinet.

## CORRESPONDANCE.

L'Académie ROYALE DES SCIENCES DE BERLIN, directrice de l'Association internationale des Académies, annonce qu'elle a nommé M. Diels président et M. Waldeyer vice-président du Comité de l'Association.

- M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :
- 1º Observations des orages de 1913 dans le département de la Gironde. Expériences des paragrêles électriques. Rapport de F. Courty.
  - 2º La lumière, par A. Turpain. (Présenté par M. P. Appell.)
- 3° Die europäischen Schlangen, von Fritz Steinheil. (Présenté par M. Henneguy.)

PHYSIQUE CÉLESTE. — Le refroidissement de la Terre; Évolution et durée. Note (1) de M. A. Véronnet, présentée par M. Appell.

4. On a vu, dans une Note précédente, quelle pouvait être l'évolution

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 16 février 191/4.

probable du rayon et de la température du Soleil dans la théorie d'Helmholtz. Or, depuis que la Terre s'est solidifiée, le flux de chaleur interne est très faible et sa température à la surface dépend presque uniquement de la quantité de chaleur reçue du Soleil. La loi du rayonnement de Stefan permet alors de calculer la température moyenne à la latitude  $\lambda$  en fonction de la température T, du rayonnement R et de la distance D du Soleil. En effet, la quantité de chaleur reçue en un point, dans le temps dt en supposant le Soleil sur l'équateur est

$$dq = k T^4 \frac{R^2}{D^2} \cos \lambda \cos H dt$$
 où  $H = 2 \pi \frac{t}{t_1}$ .

L'intégration est immédiate. Si l'on écrit qu'il y a égalité entre la chaleur perdue et la chaleur reçue, pendant le temps  $t_i = 24^h$  (température stationnaire T'), on a

 $q = kt_1 T^4 \frac{R^2}{D^2} \frac{\cos \lambda}{\pi} = k' t_1 T'^4.$ 

On peut supposer les pouvoirs émissifs sensiblement égaux, k' = k, d'où

$$T' = T \sqrt{\frac{R}{D} \sqrt{\frac{\cos \lambda}{\pi}}} \qquad \text{et} \qquad T'_m = T \sqrt{\frac{R}{2 D}};$$

 $T'_m$  étant la température moyenne de la Terre, on trouve  $T'_m = 16^{\circ}$  C. environ et  $T' = 34^{\circ}$  à l'équateur, ce qui est une vérification assez exacte.

Si l'on applique cette formule aux conditions passées, on trouve que la température devait atteindre 90° C. à la latitude de 80°, lorsque le rayon du Soleil atteignait une fois et demi le rayon actuel, R = 1,5. Il y aurait de cela 2 millions d'années environ. La vie ne pourrait pas remonter plus haut et elle aurait commencé à apparaître vers les pôles.

On calcule de même que, dans un peu moins de 2 millions d'années, le rayon du Soleil étant réduit seulement de  $\frac{1}{10}$ , R=0.9, la température sera tombée sur la Terre au-dessous de zéro, même à l'équateur. La surface de la Terre sera complètement glacée et la vie à peu près impossible. La planète Mars est ainsi gelée depuis longtemps.

Si l'on se reporte à la nébuleuse primitive dans l'hypothèse de Laplace, il faut admettre que le rayonnement du Soleil, condensé ou non, produisait, à la distance de la Terre une température de 3000°, environ, capable de maintenir à l'état de vapeurs les éléments constitutifs de notre planète.

Cette température, 10 fois plus considérable qu'actuellement, exigeait un rayonnement 10 000 fois plus intense, qui aurait suffi à épuiser toute

l'énergie de condensation de la nébuleuse, en quelques milliers d'années seulement. C'est pendant ce trop court intervalle de temps que la nébuleuse de Laplace aurait dû arriver à se condenser en formant les planètes.

2. On peut étudier également le refroidissement de la Terre et sa durée, par les données directes que nous possédons. C'est ce qu'ont fait Fourier, puis Lord Kelvin, etc., dans une hypothèse simple. La température intérieure est supposée uniforme au début dans toute la masse et la température extérieure constante pendant toute la durée du refroidissement. On obtient alors les relations

$$\frac{1}{u} = \left(\frac{d\mathbf{T}}{dx}\right)_1 = \frac{\mathbf{T}_0 - \mathbf{T}_1}{\sqrt{\pi a^2 t}}$$
 ou  $t = \frac{u^2(\mathbf{T}_0 - \mathbf{T}_1)^2}{\pi a^2}$ ,  $a^2 = \frac{\mathbf{K}}{c\rho}$ ;

u est le degré géothermique, ou accroissement de la température T avec la profondeur x; t le temps écoulé;  $T_0$  et T, la température initiale ou centrale et la température extérieure ou superficielle; K, c,  $\rho$ , le coefficient de conductibilité, la capacité calorifique et la densité du milieu.

Or, la solidification de la surface n'a pu avoir lieu qu'à 800°, température de fusion des roches. Auparavant le refroidissement avait lieu par courants de convection et non par conductibilité, et les formules ne sont plus applicables. On fera donc

$$T_0 - T_1 = 800^\circ$$
.

De plus, la conductibilité des matières sous-jacentes, supposées métalliques, intervient dans la formule. Il serait insuffisant de faire entrer en ligne de compte la seule conductibilité des roches superficielles. Si donc on prend pour a les valeurs relatives au fer, on obtient de 260 à 320000 ans. Pour celles relatives aux roches, on a de 4 à 12 millions. La moyenne est de quelques millions d'années, avec la faible précision que permet la méthode.

Mais, comme nous venons de le voir, la température superficielle ne s'est abaissée que progressivement à la température actuelle, et l'on peut considérer cette chute de la température extérieure comme une variation périodique à très longue période, à l'image des ondulations calorifiques diurnes et annuelles et qui aurait duré un quart de période.

Les études théoriques et expérimentales montrent que ces variations de chaleur se propagent comme des ondes amorties. La température T, au temps t, à la profondeur x, est

$$\begin{aligned} \mathbf{T} - \mathbf{T_1} &= (\mathbf{T_0} - \mathbf{T_1}) e^{-\alpha x} \sin(\omega t - \alpha x), \\ \alpha &= \frac{1}{a} \sqrt{\frac{\omega}{2}}, \qquad \omega = \frac{2\pi}{t_1}, \end{aligned}$$

 $t_i$  étant la période. Ici le temps écoulé depuis l'origine sera  $t = \frac{1}{4}t_i$ . On obtient alors pour la chute de température avec la profondeur à la surface

$$\left(\frac{d\mathbf{T}}{dx}\right)_{1} = -\alpha(\mathbf{T}_{0} - \mathbf{T}_{1})(\sin\omega t + \cos\omega t),$$

et au bout d'un quart de période, c'est-à-dire actuellement,

$$\frac{1}{u} = \left(\frac{d\mathbf{T}}{dx}\right)_{1} = -\alpha(\mathbf{T}_{0} - \mathbf{T}_{1}).$$

$$t = \frac{\pi u^{2}(\mathbf{T}_{0} - \mathbf{T}_{1})^{2}}{4 a^{2}}.$$

On en tire

C'est la même formule que dans l'hypothèse de Fourier, établie ici d'une façon plus simple, mais le temps est multiplié par  $\frac{\pi^2}{4} = 2,46...$  Il reste de l'ordre du million d'années. Cette nouvelle détermination ne fait que confirmer la première, sans lui donner plus de précision.

MÉCANIQUE CÉLESTE. — Sur la capture des comètes par Jupiter. Note de M. Fessenkoff, présentée par M. P. Appell.

Je suppose essentiellement que les comètes pénètrent dans le système solaire ayant une vitesse parabolique qui, avec la même probabilité, peut être supposée orientée de toutes les façons. En notations usuelles les éléments d'une orbite parabolique sont q, i,  $\omega$ ,  $\Omega$ . Il est évident qu'on peut s'attendre généralement à toutes les valeurs possibles pour i,  $\omega$ ,  $\Omega$ . Cherchons la probabilité d'une distance périhélie q.

Supposons qu'à l'instant initial aux limites de la sphère d'activité du Soleil les coordonnées d'une comète soient

$$x_0 = r_0$$
,  $y_0 = 0$ ,  $z_0 = 0$ 

et que les composantes de la vitesse V formant l'angle  $\alpha$  avec le rayon vec-

et

teur soient

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_0 = -V_0 \cos \alpha, \qquad \left(\frac{dy}{dt}\right)_0 = V_0 \sin \alpha, \qquad \left(\frac{dz}{dt}\right)_0 = 0.$$

D'après l'intégrale des aires, nous avons

d'où, comme 
$$\mathbf{V}^2=rac{2f}{r_0},$$
  $q=r_0\sin^2lpha.$ 

On peut dire avec la probabilité

$$p_{\alpha} = \frac{2 d\alpha}{\pi}$$

que la vitesse en question est comprise entre  $\alpha$  et  $\alpha + d\alpha$ ; il en résulte pour la probabilité correspondante de q

$$p_{q} = \frac{dq}{\pi \sqrt{q(r_{0} - q)}},$$

où dq est un accroissement fixe de q.

Envisageons maintenant comment varie la probabilité qu'une comète sera captée par Jupiter en fonction de l'inclinaison i par rapport au plan de l'orbite de ce dernier. Conformément aux idées générales imaginons Jupiter entouré d'une sphère d'activité de rayon  $\rho$ .

Cette sphère décrit un tore circulaire le long de l'orbite de la planète. La position de Jupiter sur cette orbite peut être absolument quelconque. Considérons une orbite parabolique quelconque. Si elle ne touche pas le tore, la probabilité en question est zéro. Si, au contraire, elle le coupe, la probabilité est, évidemment, proportionnelle au temps pendant lequel la comète restera dans le tore, ou tout simplement à la longueur de parabole comprise à l'intérieur.

Prenons l'orbite cométaire pour le plan xy, l'axe Ox étant dirigé vers le nœud ascendant. Le problème peut être résolu au moyen des deux équations :

$$(x \sin \omega - y \cos \omega)^2 = 4q(q - x \cos \omega - y \sin \omega)$$
$$(\sqrt{x^2 + y^2 \cos^2 i} - 1)^2 + y^2 \sin^2 i = \rho^2.$$

Le rayon de l'orbite de Jupiter est pris égal à l'unité. Comme la résolution rigoureuse de ces équations est impossible, introduisons les simpli-

fications suivantes. Vu la petitesse de  $\rho$ , nous pouvons considérer la portion de la parabole à l'intérieur du tore comme une ligne droite dont l'équation serait

$$a(x-1) + by + c = 0,$$

οù

 $a = 2\sin^2\omega + 4q\cos\omega$ ,  $b = -2\sin\omega\cos\omega + 4q\sin\omega$ ,  $c = \sin^2\omega + 4q\cos\omega - 4q^2$ .

D'autre part, pour des valeurs de *i* suffisamment grandes, on peut admettre que l'intersection du tore avec le plan de l'orbite cométaire est une ellipse dont l'équation est

$$(x-t)^2+y^2\sin^2 i=\rho^2.$$

Ces équations donnent immédiatement pour la partie de la parabole comprise à l'intérieur du tore l'expression suivante qui est assez commode pour le calcul

$$l^{2} = \frac{4 \rho^{2} (1 - A \cos^{2} i) - B \sin^{2} i}{(1 - A \cos^{2} i)^{2}},$$

οù

$$A = \frac{(\sin^2 \omega + 2q \cos \omega)^2}{4q^2 + \sin^2 \omega}$$

et.

$$B = \frac{(\sin^2\omega - 4q^2 + 4q\cos\omega)^2}{4q^2 + \sin^2\omega}.$$

Les valeurs de q et de  $\omega$  qui donnent les l réels forment une certaine aire définie par la formule

$$2q = 1 + \cos\omega \pm \rho \sqrt{\frac{\sin^2\omega}{\sin^2i} + (1 + \cos\omega)^2 + \dots}$$

On voit que cette aire s'élargit de plus en plus à mesure que i diminue. Pour i = 0 nous avons

$$l = \frac{2\rho}{\sqrt{1-q}} \left( \tau + \frac{1}{8} \frac{q \rho^2}{(\tau-q)^2} + \dots \right),$$

où  $q \leq 0,9$  dans le cas de Jupiter et

$$l = \sqrt{\rho^2 + 4\rho}$$

pour q = 1, 0.

La probabilité cherchée est évidemment proportionnelle à l'intégrale

$$\int\!\int\!\frac{l}{\sqrt{q}}\,dq\,d\omega,$$

prise pour toutes les valeurs de q et de  $\omega$  appartenant au domaine mentionné, ou, si nous posons  $\sqrt{q} = x$ , à l'intégrale

$$\int\!\int l\,dx\,d\omega.$$

En adoptant, d'après Tisserand, que  $\rho = 0,062$  et en appliquant les procédés connus de l'intégration mécanique, j'ai obtenu pour la probabilité des grandes perturbations les valeurs suivantes :

i = 90	Probabilité ==	$1,00 p_0$
6o	»	$r, 20 p_0$
45	»	$1,45 p_0$
3o	»	$2,02 p_0$
15	<b>»</b>	$3.98 p_0$
0	» ·	$62,68 p_0$

La transformation d'une orbite parabolique en ellipse ou en hyperbole dépend de la position respective de la comète et de Jupiter. Comme celle-ci peut être absolument quelconque, ces chiffres donnent également la probabilité que la comète sera captée et restera dans le système solaire.

Ces résultats se trouvent en accord avec les observations. En effet, tandis que les comètes non périodiques possèdent toutes les inclinaisons possibles, les comètes périodiques, au contraire, se meuvent dans les orbites généralement peu inclinées sur l'écliptique.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — Observations du Soleil, faites à l'Observatoire de Lyon, pendant le quatrième trimestre de 1913. Note de M. J. Guillaume, présentée par M. B. Baillaud.

Le nombre des jours d'observations dans ce trimestre a été de 56, et les principaux faits qu'on en déduit se résument ainsi :

Taches. — Par rapport aux résultats précédents (1), le phénomène des taches a augmenté: on a, en effet, 5 groupes avec une aire totale de 86 millionièmes, au lieu de 3 groupes et 25 millionièmes.

D'autre part, le nombre des jours sans taches diminue : leur proportion est de 0,75, au lieu de 0,85 précédemment.

Dans leur répartition de part et d'autre de l'équateur, on a noté 2 groupes au

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 157, p. 1120.

Sud au lieu de o et le même nombre de 3 au Nord; enfin, leur latitude moyenne est de -24° et +20°, tandis que dans le troisième trimestre elle était de +12°.

Le dernier groupe de l'année, le plus important du quatrième trimestre, a pris naissance dans la matinée du 29 décembre, à +22° de latitude; il n'existait pas au moment d'une première observation faite à gh30m, mais était en voie de formation à 11h35m.

Régions d'activité. — Les groupes de facules ont diminué en nombre et augmenté en surface : on a, effectivement, 17 groupes et 8,3 millièmes, au lieu de 26 groupes et 6,8 millièmes, auparavant.

Leur répartition entre les deux hémisphères est de 8 groupes au Sud, au lieu de 9, et de 9 au Nord, au lieu de 17.

TABLEAU I. - Taches.

	d'obser-	au mér. –	S.		s. Surfaces moyennes réduites.	Dates extrêmes d'observ.	d'obser-	au mér.	Latitudes m	N.	Surfaces moyennes réduites,
		Octobre	. — 0,58	•			j	Décemb	ore. — o,	79-	
6- g · 24-28	$\frac{3}{5}$	.7,5 30,5		$+20$ $+18$ $+19^{\circ}$		9-14 29- 2		31,9	-22 22°	+22 +22°	16 27
26	1 18 j		e. $- \circ, 9$ $-26$ $-26^{\circ}$	4. 	5						

TABLEAU II. — Distribution des taches en latitude.

Sud.				Nord.					Totaux	Surfaces totales					
1913.	90°.	40°.	30°.	20".	10°.	٥°.	Somme.	Somme. 0°.	10°	. 20°	. 30°	. 40°	. 90°.		réduites.
	-	ىنى	~	~~~	~~~ ·	~~		_	~~				~~		
Octobre	r	n -	» ·	»	»	))	»	2	))	2	»	))	))	2	38
Novembre		D	))	I	n	))	ľ	))	»	))	))	<b>)</b>	n	ĭ	5
Décembre	•	D	<b>»</b>	I	»	n	ſ	1	))	))	ŧ	D	))	2	43
	2.79	_	- •	-	_	_	_	_	-			_	-	-	
Totaux		ນ	))	2	))	))	2	3	>>	2	1	n	))	5	86

TABLEAU III. - Distribution des facules en latitude.

	Sud.					Nord.					Totaux	Surfaces totales		
1913.	90°.	40°.	30°.	20°.	10°. 0°	. Somme.	Somme.	0°. 10	20°	. 30	)°. 40	. 90°.	mensuels.	réduites.
•	-			~~								~~		
Octobre	I	٧ ا	. ,	י (	<b>u</b>	2	7	2	3	I	ť	n	9	$^{3,9}$
Novembre	))	))	. 1	[ ]	r r	3	))	))	<b>)</b> )	))	))	))	3	1,2
Décembre	>>	1	2	2 >	) ))	3	2	<b>»</b>	))	ι	n	I	5	3,2
•	_	_			-		-	-	-	_		_		
Totaux	: 1	. 3	3	3 1	I.	8	9	2	3	2	ŧ	` r	17	8,3
·	. R.,	191	4, I°	. Ser	nestre.	(T. 158, 1	Nº 8.)						70	

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur la méthode de Laplace.

Note de M. J. Darmois.

Considérons une équation aux dérivées partielles du type de Laplace

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \, \partial y} + a \frac{\partial z}{\partial x} + b \frac{\partial z}{\partial y} + cz = 0.$$

admettant une solution de rang i + 1 par rapport à x, soit

(1) 
$$z = AX + A_1X' + \ldots + A_iX^{(i)}.$$

Donnons, à la fonction arbitraire X, i+2 valeurs  $X_1$ ,  $X_2$ , ...,  $X_{i+2}$ . Il existe évidemment, entre les solutions z correspondantes, la relation linéaire et homogène

$$\begin{vmatrix} z_1 & x_1 & x'_1 & \dots & x_1^{(i)} \\ z_2 & x_2 & x'_2 & \dots & x_2^{(i)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ z_{i+2} & x_{i+2} & x'_{i+2} & \dots & x_{i+2}^{(i)} \end{vmatrix} = 0.$$

dont les coefficients ne dépendent que de x. Elle a donc la forme

(2') 
$$\sum_{h=1}^{h=i+2} \xi_h z_h = 0.$$

Réciproquement, si une relation de cette forme a lieu entre i+2 intégrales de l'équation donnée, peut-on en conclure que la suite de Laplace relative à cette équation se termine et après quel nombre d'opérations.

Cette équation, posée par M. Darboux, a été résolue dans sa généralité par M. Goursat (1). Plus récemment, elle a été reprise et un peu étendue par M. Enrico Bompiani (2). Il est remarquable qu'on puisse déduire, des notions introduites par M. Darboux dans cette théorie, une solution directe et complète.

<sup>(1)</sup> E. Goursat, Sur les équations linéaires et la méthode de Laplace (American Journal of Mathematics, vol. XVIII, 1896 et Leçons sur l'intégration des équations aux dérivées partielles du second ordre, t. II, 1898).

<sup>(2)</sup> E. Bompiani, Rendiconti del Circolo matematico di Palermo, 2º semestre 1912.

Nous ferons les hypothèses suivantes:

1º Il n'existe pas d'autre relation de la forme (2') où figurent moins de i+2 solutions  $z_h$ . En particulier, les solutions  $z_h$  sont linéairement indépendantes;

2° Les coefficients ξ<sub>h</sub> sont supposés linéairement indépendants, c'est-

à-dire que

$$\Delta = \begin{bmatrix} \xi_1 & \xi'_1 & \cdots & \xi_1^{i+1} \\ \xi_2 & \xi'_2 & \cdots & \xi_2^{i+1} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots \\ \xi_{i+2} & \xi'_{i+2} & \cdots & \xi'_{i+2}^{i+2} \end{bmatrix} \neq 0.$$

Si nous remarquons que les  $\xi_h$  de la relation (2) ne sont autres que les adjointes (1) des quantités  $X_h$ , nous sommes conduits à poser

$$X_h = \frac{1}{\Delta} \frac{\partial \Delta}{\partial \xi_h^{i+1}},$$

Ces formules définissent les quantités  $X_h$  adjointes des  $\xi_h$ . On a les relations (2):

$$\sum_{h=1}^{h=i+2} \xi_h X_h^k = 0 \qquad (k < i+1).$$

$$\sum_{h=1}^{h=1+2} \xi_h X_h^{i+1} = 1.$$

Si nous définissons i + 2 quantités A par les équations

$$z_h = AX_h + A_iX'_h + \ldots + A_iX'_h + A_{i+1}X_h^{i+1}.$$

nous obtenons un système dont le déterminant (2) est  $\frac{1}{\Delta}$ , différent de zéro.

Si nous formons maintenant la combinaison

$$\sum_{h=1}^{k=1+2} \xi_h z_h = 0$$

On voit immédiatement que

$$A_{i+1} = 0$$

Exprimons enfin que les z, sont solutions de l'équation donnée. Nous

<sup>(1)</sup> DARBOUX, Théorie des surfaces, t. II, p. 102 et suiv.

<sup>(2)</sup> DARBOUX, loc. cit.

obtiendrons i+2 équations de la forme

$$\alpha X_h + \alpha_1 X'_h + \ldots + \alpha_{i+1} X_h^{i+1} = 0.$$

Le déterminant de ce système n'étant pas nul, il en résulte que

$$\alpha = \alpha_1 = \ldots = \alpha_{i+1} = 0.$$

Autrement dit, l'équation admet une solution de la forme

$$s = AX + A_1X' + \ldots + A_tX^{(t)}$$

où X est une fonction arbitraire de x. Nous voyons même que cette solution ne peut être, par rapport à x, d'un rang inférienr à i, car si l'on avait

$$z = aX + a_1X' + \ldots + a_{i-k}X^{i-k},$$

où X n'est plus la même fonction arbitraire, il est clair que les solutions  $z_h$  seraient liées, contrairement à l'hypothèse, par d'autres relations linéaires. Ce résultat équivaut à dire que :

La transformation de Laplace conduira, après i opérations exactement, à une équation intégrable.

Il était bon d'insister sur ce point. M. Goursat donne en effet (') un exemple d'équations s'intégrant après moins de i opérations et pour lesquelles on peut trouver des groupes de solutions satisfaisant à une relation de la forme (2). Rappelons ce résultat:

Si une équation de Laplace admet une solution de la forme

$$z = AX + A_iX' + \ldots + A_{i-k}X^{i-k}$$
.

Soient  $v_1, v_2, ..., v_{k+1}, k+1$  integrales ne rentrant pas dans cette forme. L'expression

$$z = C v_1 + \ldots + C_{k+1} v_{k+1} + AX + A_1 X' + \ldots + A_{i-k} X^{i-k}$$

représente évidemment une solution. Si l'on attribue, à la fonction arbitraire X, i+2 valeurs  $X_1, X_2, ..., X_{i+2}$ , ainsi qu'aux constantes  $c_1, c_2, ..., c_{k+1}$ , on aura évidemment i+2 intégrales vérifiant la relation linéaire et homogène

$$\begin{vmatrix} z_1 & c_1^1 & \dots & c_{k+1}^1 & x_1 & x_2' & \dots & x_1^{i-k} \\ z_2 & c_1^2 & \dots & c_{k+1}^2 & x_2 & x_2' & \dots & x_2^{i-k} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ z_{i+2} & c_1^{i+2} & \dots & c_{k+1}^{i+k} & x_{1+2} & \dots & x_1^{i-k} \end{vmatrix} = 0.$$

<sup>(1)</sup> Leçons sur l'intégration des équations aux dérivées partielles du second ordre, t. II, p. 29.

Les coefficients de cette relation ne sont pas linéairement indépendants. Les propriétés élémentaires des déterminants fournissent en effet les k+1 relations

$$C_h^1 \xi_1 + C_h^2 \xi_2 + \ldots + C_h^{i+2} \xi_{i+2} =$$

On peut donc ramener cette relation à une autre où ne figurent que i-k+2 solutions de l'équation donnée. La méthode donnée s'applique à cette relation, où les coefficients sont devenus linéairement indépendants.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur l'évaluation des distances dans l'espace fonctionnel. Note de M. G. Pick, présentée par M. Émile Picard.

Dans une Note précédente (1), on a indiqué quelques propositions concernant la valeur de l'intégrale

$$\int_0^1 \varphi \psi \ dx,$$

φ, ψ étant deux fonctions positives, convexes et normées selon les relations

$$\int_0^1 \varphi^2 dx = 1, \qquad \int_0^1 \psi^2 dx = 1.$$

Je me propose de donner ici un théorème plus général et dont les propositions rappelées ne sont que des cas spéciaux.

Une fonction positive, convexe, normée  $\varphi(x)$ , ne peut pas surpasser la valeur  $\sqrt{3}$ . Spécialement on doit avoir

$$\varphi(\mathfrak{g}) \leq \sqrt{3}, \qquad \varphi(\mathfrak{1}) \leq \sqrt{3}.$$

Restreignons l'ensemble des fonctions à considérer par les conditions

$$\varphi(0) \geq p, \qquad \varphi(1) \geq q,$$

p, q étant deux nombres positifs et inférieurs ou égaux à  $\sqrt{3}$ . On peut choisir deux arcs  $\mathfrak{D}_0, \mathfrak{D}_1$ , positifs et ne surpassant pas  $\frac{\pi}{3}$ , de telle façon que

$$p=2\sin \mathfrak{I}_0, \qquad q=2\sin \left(\frac{\pi}{3}-\mathfrak{I}_1\right).$$

<sup>(1)</sup> Ph. Frank et G. Pick, Comptes rendus, t. 158, p. 104.

Alors on voit sans difficulté que des fonctions convexes, normées, satisfaisant aux conditions établies, n'existent qu'au cas

$$\mathfrak{S}_1 \geq \mathfrak{S}_0$$

Parmi ces fonctions, il y en a trois qui jouent un rôle spécial dans le théorème qui va être indiqué. Ce sont les fonctions positives, linéaires, normées  $\overline{\varphi_{\mathfrak{I}_{0}}}$ ,  $\overline{\varphi_{\mathfrak{I}_{0}}}$ ,  $\overline{\varphi_{\mathfrak{I}_{0}}}$ , qui sont définies par les conditions

$$\overline{\phi}_{\mathfrak{I}_0}(0) = 2\sin\mathfrak{I}_0, \qquad \overline{\phi}_{\mathfrak{I}_1}(0) = 2\sin\mathfrak{I}_1, \qquad \overline{\phi}_{\frac{\mathfrak{I}_0+\mathfrak{I}_1}{2}}(0) = 2\sin\frac{\mathfrak{I}_0+\mathfrak{I}_1}{2}.$$

Voici le théorème annoncé:

La distance sphérique entre deux fonctions positives, convexes, normées, satisfaisant aux conditions

$$\varphi(0) \geq 2 \sin \Im_0, \qquad \varphi(1) \geq 2 \sin \left(\frac{\pi}{3} - \Im_1\right)$$

est tout au plus égale à  $\mathfrak{I}_1 - \mathfrak{I}_0$ , et cette borne n'est atteinte que par les deux fonctions  $\varphi_{\mathfrak{I}_0}$ ,  $\varphi_{\mathfrak{I}_1}$ ; la distance sphérique entre une fonction de ladite espèce et la fonction  $\varphi_{\mathfrak{I}_0 + \mathfrak{I}_1}$  est tout au plus égale à  $\frac{\mathfrak{I}_1 - \mathfrak{I}_0}{2}$ .

Ici le mot distance sphérique entre deux fonctions normées  $\varphi(x)$ ,  $\psi(x)$  représente comme de coutume le plus petit arc positif  $\Im$ , qui satisfait à l'équation

$$\cos \Im = \int_0^1 \varphi \psi \, dx.$$

Quant à la démonstration, elle est au fond la même, comme dans les cas particuliers publiés dans la Note citée plus haut. Le théorème consiste en deux parties, et comme la première d'elles n'est qu'une conséquence de la seconde, il suffit de traiter cette dernière. La comparaison des aires des courbes représentant les diverses fonctions, spécialement l'examen des centres de gravité desdites aires conduit aux résultats suivants :

Les fonctions de distance aussi grande que possible de la fonction

se trouvent parmi les fonctions  $\hat{\varphi}(x)$  composées de deux pièces rectilignes

et satisfaisant aux équations

$$\stackrel{\wedge}{\phi}(0) = 2 \sin \mathfrak{F}_0, \qquad \stackrel{\wedge}{\phi}(1) = 2 \sin \left(\frac{\pi}{3} - \mathfrak{F}_1\right).$$

Il y a de telles fonctions  $\hat{\varphi}(\text{deux au moins})$  qui donnent à l'intégrale

$$\int_0^1 \widehat{\varphi}(x) \, \overline{\varphi}_{\underline{\vartheta}_0 + \underline{\vartheta}_1}(x) \, dx$$

la valeur  $\cos \frac{S_1 - S_0}{2}$ , et aucune qui donne à cette intégrale une valeur plus petite. Par là, notre proposition est démontrée.

L'ensemble des fonctions peut être restreint par d'autres conditions que celles supposées précédemment, par exemple par des conditions concernant les dérivées aux extrémités de l'intervalle fondamental  $\varphi'(o)$  et  $\varphi'(i)$ . Le théorème suivant peut se ramener au premier :

La distance sphérique de deux fonctions positives, convexes, normées, qui satisfont aux conditions

$$\varphi'(o) \leq 2\sqrt{3}\sin\left(\frac{\pi}{6} - \mathfrak{S}_{0}\right), \qquad \varphi'(1) \geq 2\sqrt{3}\sin\left(\frac{\pi}{6} - \mathfrak{S}_{1}\right),$$

est tout au plus égale à  $\mathfrak{S}_{\mathfrak{q}} - \mathfrak{S}_{\mathfrak{q}}$ , et cette borne n'est atteinte que par les deux fonctions  $\varphi_{\mathfrak{S}_{\mathfrak{q}}}$ ,  $\varphi_{\mathfrak{S}_{\mathfrak{q}}}$ ; la distance sphérique entre une fonction de ladite espèce et la fonction  $\widetilde{\varphi}_{\mathfrak{S}_{\mathfrak{q}+\frac{\mathfrak{S}_{\mathfrak{q}}}{2}}}$  est tout au plus égale à  $\frac{\mathfrak{S}_{\mathfrak{q}-\frac{\mathfrak{S}_{\mathfrak{q}}}{2}}}{2}$ .

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur l'évaluation approximative de la plus petite valeur caractéristique de quelques équations intégrales. Note de M. Ph. France, présentée par M. Émile Picard.

Soit K(s,t) un noyau défini, positif, symétrique. Soient, pour l'intervalle de 0 à 1,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ , ... ses valeurs caractéristiques, toutes positives, suivant la grandeur croissante, et soient  $\varphi_1(s)$ ,  $\varphi_2(s)$ , ... les fonctions caractéristiques correspondantes.

En posant

$$J(\psi) = \int_0^1 \int_0^1 K(s, t) \psi(s) \psi(t) ds dt.$$

on a le développement absolument convergent

$$J(\psi) = \sum_{k=1}^{\infty} k \frac{c_k^2}{\lambda_k}$$

οù

(3) 
$$c_k = \int_0^1 \psi(s) \, \varphi_k(s) \, ds.$$

Si  $\psi(s)$  est supposée normale, il suit de (2)

$$J(\psi) < \frac{1}{\lambda_1} < \frac{J(\psi)}{c_1^2},$$

 $c_i$  est le cosinus de la distance sphérique entre la fonction  $\psi(s)$  et la première fonction caractéristique  $\varphi_i(s)$ . Si  $\frac{1}{c_i^2}$  ne diffère pas beaucoup de l'unité, la valeur de  $\frac{1}{\lambda_i}$  est restreinte entre des bornes étroites en vertu de (4). Donc, si nous connaissons une fonction normale  $\psi(s)$ , dont la distance sphérique de la première fonction caractéristique est moindre qu'un arc petit, connu,  $\Im$ , nous avons

$$J(\psi) < \frac{\tau}{\lambda_1} < \frac{J(\psi)}{\cos^2 \mathfrak{S}},$$

ce qui donne une approximation pour  $\lambda_i$  en utilisant seulement  $\vartheta$  et  $\psi(s)$  sans intervention de  $\varphi_i(s)$ .

Si nous savons, par exemple, que la première fonction caractéristique  $\varphi_1(s)$  est positive et convexe, un théorème, récemment énoncé (') par M. Pick et moi, montrera que la distance sphérique entre  $\varphi_1(s)$  et la fonction  $\psi(s) = 1$  sera moindre que  $\frac{\pi}{6}$ , et nous aurons, en posant  $\hat{z} = \frac{\pi}{6}$ ,

$$J(i) < \frac{1}{\lambda_i} < \frac{4}{3}J(i).$$

Donc si nous posons

$$\frac{1}{\lambda_1} = \frac{7}{6} J(1),$$

l'erreur commise ne peut pas surpasser  $16\frac{2}{3}$  pour 100.

Une évaluation beaucoup plus exacte sera possible, si nous savons que  $\varphi_i(s)$  est positive, convexe et symétrique relativement à la valeur  $\frac{1}{2}$  de s,

<sup>(1)</sup> Cf. Comptes rendus, t. 158, 1914, p. 104.

c'est-à-dire qu'on a

$$\varphi_1(\mathbf{1}-\mathbf{s})=\varphi_1(\mathbf{s}),$$

car la distance sphérique d'une telle fonction et de la fonction

$$\overline{\psi}(s) = \begin{cases} \frac{2 + 2s\sqrt{3}}{\sqrt{2 + \sqrt{3}}}, & \text{pour } 0 \leq s \leq \frac{1}{2}, \\ \frac{2 + 2(1 - s)\sqrt{3}}{\sqrt{2 + \sqrt{3}}} & \text{pour } \frac{1}{2} \leq s \leq 1. \end{cases}$$

ne peut pas surpasser la valeur  $\frac{\pi}{12}$  (1). En substituant  $\Im = \frac{\pi}{12}$  dans la relation (4), on obtiendra

$$J(\overline{\psi}) < \frac{1}{\lambda_1} < 4(2 - \sqrt{3}) \; J(\overline{\psi}).$$

Donc, si l'on pose

$$\frac{1}{\lambda_1} = \frac{1+4(2-\sqrt{3})}{2}J(\overline{\psi}),$$

l'erreur commise ne surpassera pas 3,5 pour 100.

Ensuite, il ne faut qu'une connaissance minime relative à la première fonction caractéristique (signe positif, convexité, etc.) pour évaluer assez exactement la plus petite valeur caractéristique par la formation d'une seule intégrale double.

Or, il y a une telle connaissance par exemple dans le cas important qui suit. On considère une solution de l'équation différentielle

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \lambda f(x) \varphi = 0,$$

qui s'évanouisse pour x = 0 et pour x = 1 [f(x)] étant supposé positif dans l'intervalle de 0 à 1]. La valeur la plus petite de  $\lambda$ , pour laquelle une telle solution existe, est encore la plus petite valeur caractéristique de l'équation intégrale correspondante, dont la première fonction caractéristique est convexe.

Si l'on a de plus

$$f(\mathbf{1} - x) = f(x),$$

on aura aussi

$$\varphi_1(\mathbf{I} - x) = \varphi_1(s)$$

et nous pouvons évaluer  $\frac{1}{\lambda_1}$  à 3,5 pour 100 près.

<sup>(1)</sup> Cf. la Note citée plus haut.

Mais ce n'est autre chose que l'évaluation du nombre d'oscillations de la tonique d'une corde, dont la distribution de la densité soit symétrique, du reste arbitraire.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — La Géométrie intrinsèque et la première proposition fondamentale de Sophus Lie. Note de M. G. Kowalewski, présentée par M. Émile Picard.

Soient G un groupe de transformations à r paramètres  $u_1, \ldots, u_r$  et

$$(y) = (x) S_u$$

une transformation de G.

En regardant (y) comme fixe, le point (x) vérifie les équations différentielles de la première proposition fondamentale de *Sophus Lie*. On peut écrire ces équations sous la forme abrégée (1)

$$(2) df = \sum U_{\delta} X_{\rho} f,$$

où l'on désigne par f une fonction arbitraire de  $x_1, \ldots, x_n$ . Les symboles  $X_{\rho}f$  représentent r transformations infinitésimales indépendantes du groupe G, tandis que les  $U_{\rho}$  sont r expressions de Pfaff,

$$U_{\rho} = \sum_{\sigma} \mathfrak{I}_{\rho\sigma}(u_1, \ldots, u_r) du_{\sigma}$$

dont le déterminant n'est pas nul.

A ces expressions de Pfaff s'attache un théorème important de M. Cartan, que le « groupe des paramètres », défini par l'équation symbolique

$$S_{u}S_{\alpha} = S_{\nu},$$

coïncide avec l'ensemble de toutes les transformations, qui laissent invariantes les expressions  $U_4, \ldots, U_r$ .

Soit maintenant n=2, et supposons de plus que le groupe G transforme transitivement les éléments d'ordre r-2 du plan. On peut prendre dans ce cas pour paramètres  $u_1, \ldots, u_r$  les r coordonnées

$$(\mathcal{E}_u)$$
  $\qquad \qquad \xi, \quad \eta, \quad \eta', \quad \ldots, \quad \eta^{(r-2)} \quad .$ 

<sup>(1)</sup> Voir Lie-Engel, t. I, p. 43, et le Mémoire de M. Cartan, dans le Bulletin des Sciences mathématiques, t. XXIV, 1910, p. 250.

d'un élément, qui résulte d'un certain élément initial E en effectuant dans le plan la transformation  $S_u$ .

Le groupe des paramètres exprimera alors comment les éléments d'ordre r-2 sont transformés par le groupe G. Car on a

$$(E_u)S_a = (E)S_uS_a = (E)S_v = E_v$$

Les expressions

$$x_{\nu} = \psi_{\nu}(\gamma, u),$$

fournies par la relation (1), ne sont autre chose que les coordonnées covariantes de M. G. Pick dans sa géométrie intrinsèque (1) du groupe G. On constate en effet

$$z = (\gamma) S_a = (x) S_u S_a = (x) S_v$$

c'est-à-dire

$$\psi_{\nu}(z, \nu) = \psi_{\nu}(y, u).$$

La formule (2) donnera immédiatement les conditions d'immobilité ou d'identité de la géométrie intrinsèque. On n'a qu'à poser

$$d\eta = \eta' d\xi, \qquad d\eta' = \eta'' d\xi, \qquad \dots, \qquad d\eta^{(r-1)} = \eta^{(r-1)} d\xi.$$

Il est impossible que toutes les expressions U s'annulent après ces substitutions. Soit par exemple  $U_1 \neq o$ . En adoptant

$$U_1 = ds$$

comme élément d'arc, on aura, d'après la formule (2),

(4) 
$$\frac{df}{ds} = \sum_{i} \frac{U_{\rho}}{U_{i}} X_{\rho} f = \sum_{i} I_{\rho} X_{\rho} f.$$

Les quotients

$$I_{\rho} = \frac{U_{\rho}}{U_{1}}$$

sont des constantes ou des invariants différentiels d'ordre r-1 à cause de l'invariance des expressions U. Ils s'exprimeront donc par un seul invariant I et la formule (4) prendra la forme définitive

(5) 
$$\frac{df}{ds} = \sum \omega_{\rho}(1) X_{\rho} f.$$

Pour le groupe des mouvements par exemple, elle se réduit à

$$\frac{df}{ds} = \left(x_2 \frac{\partial f}{\partial x_1} - x_1 \frac{\partial f}{\partial x_2}\right) \mathbf{I} - \frac{\partial f}{\partial x_1},$$

<sup>(1)</sup> Voir G. Pick, Natürliche Geometrie ebener Transformationsgruppen (Berichte der Wiener Akademie, 1906).

où l'on a posé

$$ds = \sqrt{1 + \eta'^2} d\xi, \qquad I = \frac{\eta''}{(\sqrt{1 + \eta'^2})^3}.$$

En prenant  $f = x_1$  ou  $f = x_2$  on trouvera les conditions d'immobilité sous la forme ordinaire.

On voit donc que les formules fondamentales de la géométrie intrinsèque du groupe G sont entièrement contenues dans la première proposition fondamentale de Sophus Lie. Attirer l'attention sur ce point était le but de cette Note.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur certaines intégrales d'un système de deux équations différentielles ordinaires de premier ordre satisfaisant à des conditions initiales singulières. Note de M. Alfred Rosenblatt, présentée par M. Émile Picard.

J'ai appliqué, il y a quelques années (¹), la méthode de Briot et Bouquet à la recherche de certaines intégrales de l'équation différentielle ordinaire de premier ordre

(1) 
$$(\Sigma A' y^{\alpha'} x^{\beta'}) \frac{dy}{dx} = \Sigma A y^{\alpha} x^{\beta},$$

satisfaisant aux conditions singulières x = 0, y = 0. Je me suis demandé si, étant donné un côté  $\overline{AB}$  du polygone de Puiseux de l'équation (1), on pouvait démontrer, sous certaines hypothèses, l'existence des intégrales de la forme

$$y = v x^{\mu} (\log x)^{k},$$

 $\mu$  étant un nombre positif rationnel qui correspond au côté envisagé, k étant un nombre  $\alpha$  priori arbitraire et  $\nu$  une fonction de  $\alpha$  qui tend vers une valeur différente de zéro  $\nu_0$ . Il faut tout d'abord que l'une des extrémités du côté  $\overline{AB}$  soit un point double. Si c'est le point B d'abscisse plus grande et si  $A_i'$ ,  $\alpha_i'$  et  $A_j$ ,  $\alpha_j$  sont les nombres correspondant à ce point, alors on a la condition nécessaire

$$\mu A_i - A_j = 0$$

<sup>(1)</sup> Ueber singuläre Punkte der Differentialgleichungen erster Ordnung. Göttingen, W. Fr. Kaestner, 1908.

On montre alors que les nombres k,  $v_0$  doivent satisfaire aux deux équations

(4) 
$$k(\alpha'_i - \alpha'_{i-1}) = 1, \quad kA'_i \nu_0^{\frac{1}{k}} + \mu A'_{i-1} = 0,$$

si c'est le membre  $A'_{i-1}$ ,  $\alpha'_{i-1}$ , qui correspond au point le plus voisin de B, sur le côté  $\overline{AB}$ , ce qui donne  $\alpha'_i - \alpha'_{i-1}$  valeurs de  $v_0$ . En introduisant la fonction inconnue  $v - v_0 = \zeta$  et la variable indépendante  $u = \frac{1}{\log x}$  dans l'équation (1), on la ramène à la forme suivante

(5) 
$$u\frac{d\zeta}{du} = \zeta + \varphi(u) + \zeta \Psi(\zeta, u)$$

où  $\Psi(\zeta, u)$  est holomorphe en  $\zeta$ . Cette équation possède une infinité d'intégrales tendant vers zéro, et pourvu que  $u_0$ ,  $\zeta_0$  soient assez petits en valeur absolue, il y a une intégrale unique de cette équation égale à  $\zeta_0$  pour  $u=u_0$ .

J'ai abordé récemment la question bien plus difficile analogue pour les systèmes des deux équations

(6) 
$$(\Sigma \mathbf{A} \, y_1^{\alpha_1} y_2^{\alpha_2} x^{\beta}) \, \frac{dy_1}{dx} = \Sigma \mathbf{A}^{(1)} y_1^{\alpha_1^{(1)}} y_2^{\alpha_2^{(1)}} x^{\beta(1)}$$

$$(\Sigma \mathbf{A} \, y_1^{\alpha_1} y_2^{\alpha_2} x^{\beta}) \, \frac{dy_2}{dx} = \Sigma \mathbf{A}^{(2)} y_1^{\alpha_1^{(2)}} y_2^{\alpha_2^{(2)}} x^{\beta(2)}.$$

en cherchant à satisfaire à ces équations par des intégrales de la forme

(7) 
$$y_1 = v_1 x^{\mu_1} (\log x)^{k_1}, \quad y_2 = v_2 x^{\mu_2} (\log x)^{k_2}.$$

où  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  correspondent à une face déterminée du polyèdre de Puiseux dans  $R_3$ . Si l'on envisage un des côtés  $\overline{AB}$  de la projection du polygone frontière de la face envisagée sur le plan des  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ , on voit que les nombres  $k_1$ ,  $k_2$  doivent être proportionnels aux cosinus et sinus de l'angle de la normale à ce côté avec l'angle des  $\alpha_1$ .

Les nombres  $v_1^0$ ,  $v_2^0$ , vers lesquels tendent les fonctions  $v_1, v_2$ , doivent tout d'abord satisfaire aux deux conditions suivantes :

(8) 
$$\begin{cases} \mu_1 \varphi_1^0 \sum A \varphi_1^{\alpha_1} \varphi_2^{\alpha_2} - \sum A^{(1)} \varphi_1^{\alpha_1^{(1)}} \varphi_2^{\alpha_2^{1}}, & \bullet \\ \mu_2 \varphi_2^0 \sum A \varphi_1^{\alpha_1} \varphi_2^{\alpha_2} - \sum A^{(2)} \varphi_1^{\alpha_1^{(2)}} \varphi_2^{\alpha_2^{2}}, & \bullet \end{cases}$$

les sommes étant étendues aux membres des équations (6), qui correspondent aux points situés sur le côté AB. Cela donne une condition d'existence, car ces deux équations ne sont pas satisfaites en général.

On cherche maintenant la parallèle la plus voisine du côté  $\overline{AB}$ , qui contient des points  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ , projections des points situés sur la face considérée du polyèdre. En général, la distance des deux parallèles donne le facteur de proportionnalité des nombre  $k_1$ ,  $k_2$ , qui sont alors rationnels. Puis, l'étude du système d'équations obtenu en transformant le système (6) au moyen de la substitution

$$\rho_1 - \rho_1^0 = \zeta_1, \qquad \rho_2 - \rho_2^0 = \zeta_2, \qquad \log x = \frac{1}{u}, \quad .$$

permet d'obtenir une seconde condition algébrique que doivent satisfaire  $\varrho_1^0$ ,  $\varrho_2^0$ , qui sont ainsi déterminés.

Il faut alors appliquer la méthode des approximations successives à un système de la forme suivante :

(9) 
$$\begin{cases} u^2 \frac{d\zeta_1}{du} = \alpha \zeta_1 + \beta \zeta_2 + \varphi(\zeta_1, \zeta_2, u), \\ u^2 \frac{d\zeta_2}{du} = \alpha \zeta_1 + \beta \zeta_2 + \Psi(\zeta_1, \zeta_2, u), \end{cases}$$

ce qui, à notre connaissance, n'a pas encore été fait, et qui présente des difficultés très considérables. Mais dans le cas envisagé, on parvient tout de même à bout, en généralisant les recherches de M. Bendixson (') (et traitant tout dans le champ complexe, bien entendu). Si la partie réelle de  $\alpha + \beta$  est positive, on a  $\infty^1$  intégrales du système (9), et si la partie réelle est négative, on a  $\infty^2$  intégrales tendant vers zèro.

Tout ceci ne se rapporte qu'au cas que l'on peut regarder comme général. La même méthode permet d'établir l'existence, sous des conditions supplémentaires, d'intégrales doublement logarithmiques

(10) 
$$y_1 = v_1 x^{\mu_1} (\log x)^{k_{11}} (\log \log x)^{k_{12}}, \quad y_2 = v_2 x^{\mu_2} (\log x)^{k_{21}} (\log \log x)^{k_{22}}.$$

Il faudrait ensuite étudier les cas de nombres  $\mu$  et k irrationnels.

Tout ce qui a été fait jusqu'ici pour l'étude du système (6) ne peut être regardé que comme une première étape. Il faudrait maintenant approfondir cette étude en employant des considérations analogues à celles que M. Dulac a appliquées avec tant de succès à l'étude d'une équation unique (1).

<sup>(1)</sup> Voir l'exposition des recherches de M. Bendixson et les recherches antérieures de M. Poincaré et de M. Picard dans le *Traité d'Analyse* de M. Picard.

PHYSIQUE. — Vérifications nouvelles des lois de transparence de la matière aux rayons X, dans le cas spécial des complexes minéraux. Note de MM. Louis Benoist et Hippolyte Copaux, présentée par M. Lippmann.

Les lois de transparence de la matière aux rayons X, établies il y a quelques années par l'un de nous (¹), ont montré que cette transparence est une propriété essentiellement atomique: à masse égale par unité de surface exposée, et pour une même qualité de rayons X, les éléments sont d'autant moins transparents que leurs poids atomiques sont plus élevés. Les masses d'égale transparence (équivalents de transparence), dont les inverses représentent, à un facteur constant près, les coefficients d'absorption massique correspondants, vont généralement en décroissant quand les poids atomiques augmentent et sont représentées, pour l'ensemble des éléments, par une courbe bien déterminée pour chaque qualité de rayons X, cette qualité étant définie par le degré radiochromométrique correspondant.

L'absorption élémentaire ainsi définie est, en outre, une propriété essentiellement additive, se conservant sous quelque état physique, sous quelque état de combinaison ou de mélange que se trouvent engagés les atomes, ce qui permet de calculer l'équivalent de transparence (et par suite le coefficient d'absorption) d'un corps quelconque, composé ou mélange, de composition définie, à partir des équivalents de transparence des éléments dont il est formé, par la formule

$$\frac{\mathrm{M}}{\mathrm{E}} = \sum \frac{m}{e}$$
,

où M, m, etc. sont les masses élémentaires composantes; E, e, etc., les équivalents de transparence correspondants, pour la qualité de rayons X employés.

Ces lois, fréquemment appliquées depuis en radiologie médicale, offrent aussi à la chimie une méthode rapide, soit d'analyse qualitative et quantitative, soit de contrôle de la pureté des corps, soit enfin de détermination ou de vérification des poids atomiques (2).

Il nous a paru intéressant de continuer la vérification de ces lois, précé-

<sup>(1)</sup> Louis Benoist, Lois de transparence de la matière aux rayons X (Comptes rendus, 11 février et 4 mars 1901; Archives d'électricité médicale; Journal de Physique, 1901 et suiv.).

<sup>(2)</sup> Louis Benoist, Méthode de détermination des poids atomiques fondée sur les lois de transparence pour les rayons X: poids atomique de l'indium (Comptes rendus, 25 mars 1901).

demment établies par l'étude d'un grand nombre de corps simples et composés, en nous plaçant dans le cas particulier de cette classe de sels minéraux, dits complexes, où les éléments sont chimiquement dissimulés, comme si leurs propriétés étaient remplacées par celles de groupes d'éléments ou radicaux.

On sait en effet que d'autres propriétés, également réputées additives, ne le sont que pour certains types de combinaisons; tel est le cas de la réfraction et du coefficient d'aimantation moléculaires, dont l'additivité est troublée par les changements de fonctions. Il en est même ainsi de la chaleur spécifique, qui, d'après des travaux récents, n'obéit pas toujours à la loi de Neumann-Kopp.

Nous avons donc choisi trois sels minéraux, franchement complexes, le ferrocyanure de potassium

le chlorure purpuréo-cobaltique, ou chloropentamine cobaltique,

et le silicomolybdate de potassium

$$[Si(Mo^2O^7)^6]K^4H^4 + 16H^2O.$$

Nous avons calculé, d'une part, leurs équivalents de transparence d'après la formule ci-dessus, à partir des équivalents des corps simples constitutifs établis antérieurement, pour des rayons de degré 8 B. ('); nous avons déterminé expérimentalement, d'autre part, soit fluoroscopiquement, soit radiographiquement, les masses de ces composés qui, réparties sur 1 cm² de base, donnaient la meilleure égalité de transparence avec un étalon convenablement choisi (20 g, 8 d'aluminium) pour des rayons X de degré aussi voisin de 8 B. que possible.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

1º Ferrocyanure de potassium

La formule rappelée précédemment donne

$$\frac{329,1}{E} = \frac{56}{2,7} + \frac{72}{70} + \frac{84}{51,4} + \frac{117}{6,5}$$
(Fe) (C<sup>6</sup>) (Az<sup>6</sup>) (K<sup>3</sup>)

<sup>(1)</sup> Voir la courbe insérée dans le Mémoire précédemment rappelé.

soit

 $E_{\text{calcul\'e}} = 7^{\text{dg}}, 951;$ 

or on trouve

$$E_{\text{mesur\'e}} = 7^{\text{dg}}, 98,$$

les rayons employés étant de degré 7 B., et les égalités photométriques étant réalisées à moins de 5 pour 100 près.

2º Chlorure purpuréo-cobaltique

$$[\text{Co}(\text{Az H}^3)^5\text{Cl}]\text{Cl}^2: \\ \text{E}_{\text{calou},6} = 7^{d_5}, 97, \\ \text{E}_{\text{me.urc}} = 7^{d_5}.$$

3º Silicomolybdate de potassium

$$\begin{split} \left[ & \text{Si} \, (\text{Mo}^2 \text{O}^7)^6 \right] \text{K}^4 \, \text{H}^4 + \text{r6} \, \text{H}^2 \, \text{O} : \\ & \text{E}_{\text{calculé}} = 2^{\text{dg}}, 29 \,, \\ & \text{E}_{\text{mesuré}} = 2^{\text{dg}}, 35 \,. \end{split}$$

On peut remarquer que la légère différence, toujours de même sens et par excès, des nombres mesurés avec les nombres calculés, s'explique par le fait que les rayons employés ont été constamment d'un degré radiochromométrique légèrement inférieur à celui qui correspond, en moyenne, aux valeurs employées pour le calcul et déterminées autrefois.

La concordance entre les nombres calculés par application des lois de transparence, et les nombres mesurés est donc très satisfaisante, et ces lois, en particulier la loi d'additivité, continuent à se vérisier exactement, aussi bien dans le cas des complexes minéraux que dans tous les autres, au degré d'approximation des mesures photométriques, soit à 5 pour 100 près, au moins.

Dans une seconde série d'expériences, nous avons réalisé de nouvelles applications de ces lois à la vérification de plusieurs poids atomiques.

ÉLECTRICITÉ. — Sur la mesure de potentiels électriques à distance sans fil.

Note de M. B. Szilard, présentée par M. J. Violle.

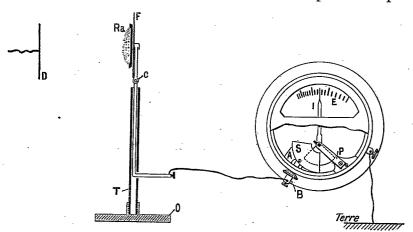
En ionisant fortement l'air compris entre un corps chargé d'électricité et un conducteur porté au potentiel du sol et isolé, il se produit un transport de charge et les lignes de forces subissent une perturbation; il s'ensuit que le conducteur isolé s'élève à un potentiel réel, supérieur à celui correspondant à la valeur du champ à cette distance dans l'air non ionisé.

Si le conducteur est disposé en prise de potentiel et relié à un électromètre, des indications de celui-ci on peut conclure le potentiel du corps chargé, pourvu que les conditions du dispositif soient bien définies.

La valeur du potentiel lu sur l'électromètre et la vitesse avec laquelle l'équilibre s'établira dépendront du potentiel réel du corps chargé, de la distance qui le sépare de la prise de potentiel, de l'intensité du courant transporté par ionisation, de la capacité du montage et enfin du rapport entre l'intensité du courant du corps chargé et la fuite électrique du système de mesure, toutes choses égales d'ailleurs. J'ai étudié le phénomène ci-dessus signalé en vue de la réalisation d'un dispositif pratique permettant la mesure de potentiels électriques à distance, sans fils.

Principe. — Un disque garni d'une substance fortement radioactive sert simultanément de source ionisante et de prise de potentiel; ce dispositif, reposant sur un support isolant, est relié à un électromètre à lecture directe indiquant immédiatement la valeur du voltage régnant au niveau de la prise de potentiel.

Description. — La prise de potentiel est constituée par un disque métal-



lique portant un écran Ra d'un diamètre de 48<sup>mm</sup>, garni d'une certaine quantité de sel de radium assez pur. Le disque est vissé dans un autre plateau métallique F d'un diamètre de 90<sup>mm</sup>, lequel est fixé au bout d'une tige métallique articulée C.

Cette tige est maintenue par un tube en ébonite T long de 180<sup>mm</sup>, servant de support isolant et disposé sur un socle métallique O. L'extrémité inférieure de la tige C est reliée, au moyen d'un fil métallique mince

pouvant avoir une longueur de quelques mètres, à la borne d'un électromètre dont j'ai précédemment donné la description (¹). Cet instrument est caractérisé par ses faibles dimensions, par son aiguille rigide se déplaçant sur un cadran fixe divisé directement en volts et permettant ainsi un maniement et une lecture semblables à ceux d'un voltmètre ordinaire. Sa capacité est de l'ordre de 6 U. E. S., celle de l'ensemble du montage de 15 U. E. S. environ.

Fonctionnement. — En disposant le système (2) composé du récepteur relié à l'électromètre par un fil long de 50cm environ, aussi libre que possible, c'est-à-dire à distance de tous objets, on peut faire les expériences suivantes : on frotte légèrement un morceau d'ébonite ou de cire à cacheter, et on le pose à une distance de 30cm environ du récepteur; l'aiguille dévie alors jusqu'au maximum de sa course : 350 volts. Cette même expérience réussit à une distance plus forte, jusqu'à 60cm et plus, avec un morceau d'ambre légèrement frotté ou avec une pellicule de celluloïd frottée entre les doigts. Avec une petite machine statique, l'expérience peut réussir à plusieurs mètres de distance en mettant l'un de ses pôles à la terre; il en est de même avec une bobine de Ruhmkorff ou n'importe quel transformateur de haute tension, si l'on redresse le courant par un moyen quelconque. L'électrisation (due au glissement) des courroies en cuir ordinaire peut être démontrée à une distance de 1<sup>m</sup> ou plus de la courroie en mouvement. Il en est de même avec les machines quelconques dont des organes en mouvement sont constitués par des substances isolantes, telles qu'il y en a dans l'industrie textile, par exemple.

Enfin, la démonstration réussit très bien à quelques décimètres de distance avec du papier sec frotté entre les doigts ou avec des fibres textiles en les étirant. La soie et la laine accusent ainsi une forte électrisation.

En entrant avec l'appareil dans une de ces usines, l'aiguille dévie instantanément à une distance de plus de 1<sup>m</sup> de l'endroit où a lieu l'opération.

Indications en fonction des conditions. — En chargeant une plaque métallique D d'un diamètre de 160<sup>mm</sup> à différents potentiels provenant d'une source constante (accumulateurs) et en variant la distance entre ce plateau et l'écran du récepteur, on obtient les indications suivantes de l'électromètre:

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 157, 1913, p. 768.

<sup>(2)</sup> Construit par la Société d'Appareils de Mesures.

Potentiel (positif)	lu plateau D = 950 volts.	Distance entre le plateau D et Ra = 30cm.					
Distance entre D et Ra.	Voltage indiqué par l'électromètre.	Potentiel positif du plateau D.	Voltage indiqué par l'électromètre.				
om 15	volts 705	yells. 950	315				
20	500	<del>7</del> 50∙	255				
25	38o	55o	- 195				
3o	315	350	130				
35	275	150	<b>5o</b> .				
40.	250						
1.00	45	•					

On voit que dans ces conditions, à 1<sup>m</sup> de distance, on obtient encore environ  $\frac{1}{20}$  du voltage du corps observé.

En variant les dimensions du plateau D, les indications changent. Ainsi, le plateau étant chargé à 750 volts, à une distance de 25<sup>cm</sup> l'électromètre indique 300 volts si le plateau D a un diamètre de 160<sup>mm</sup>. Cette valeur tombe à 240 volts si le diamètre du plateau D est réduit à 94<sup>mm</sup>. Ou bien, à 30<sup>cm</sup> de distance, dans les mêmes conditions avec le grand plateau D, on obtient 255 volts, alors que, dans le cas du petit plateau, l'indication tombe à 200 volts.

Les indications sont d'une exactitude relative surprenante: elles peuvent être répétées avec une précision de 2 pour 100. Les valeurs ci-dessus ont été obtenues avec o<sup>m5</sup>, 1 de bromure de radium disposé sur un écran de 48<sup>mm</sup>. Cette quantité suffit pour obtenir l'équilibre en 2 secondes environ, même lorsque les distances sont relativement grandes (100<sup>cm</sup>). L'aiguille de l'électromètre est complètement amortie.

En couvrant le récepteur par une feuille mince absorbant complètement les rayons  $\alpha$ , les indications ne subissent presque aucun changement appréciable. Donc, l'effet est dû presque exclusivement aux rayons  $\beta$  et  $\gamma$ .

Applications. — La méthode ci-dessus s'applique avantageusement à la mesure des hautes tensions, en rendant possible celle-ci à distance, sans contact aucun avec le conducteur. Des mesures peuvent donc se faire sur les lignes aériennes, sans les toucher. Le dispositif permet, en outre, de constater des fuites électriques quelconques.

Enfin, cette méthode permet d'effectuer des mesures d'électrisation sur les isolants et sur les corps tournants avec lesquels un contact électrique ne pourrait pas être établi.

ÉLECTRICITÉ. — Sur une nouvelle forme de vent électrique. Note de M. S. RATNER, présentée par M. E. Bouty.

Le phénomène connu du vent électrique n'avait été observé jusqu'ici qu'en cas de décharge disruptive. On admet généralement que, dans un champ très intense, une forte ionisation par choc se produit et que le passage des ions, formés à travers un gaz, est accompagné d'une force exercée sur celui-ci. Chattock (') a étudié ce phénomène dans le cas de la décharge disruptive entre une pointe aiguë et un plan métallique.

Quelques effets bizarres, observés au cours d'un travail sur le recul des atomes radioactifs, nous ont conduit à déceler le même phénomène dans

tous les cas où un champ électrique agit sur un gaz ionisé.

Supposons que l'air est ionisé entre deux plateaux A et B (fig. 1) d'un condensateur et que la densité d'ionisation n'est pas uniforme, diminuant du plateau A (chargé, négativement par exemple) au plateau B. Comme l'ionisation est plus forte au voisinage du plateau A, la plupart des ions positifs formés sont absorbés presque immédiatement par ce plateau et se déplacent d'une longueur très petite, par rapport à la distance, jusqu'au plateau B, parcourue par les ions négatifs. La force exercée sur les gaz, par les ions négatifs vers le plateau B, sera donc supérieure à celle produite par les ions positifs vers le plateau A, et un courant d'air s'établira entre les plateaux dans la direction où la densité d'ionisation va en diminuant.

La différence de mobilités des ions positifs et négatifs fait supposer que cetentraînement d'air peut se produire même en cas d'ionisation homogène.

Ce courant d'air peut être mis en évidence au moyen d'un dispositif très simple.

Deux plateaux parallèles A et B (fig. 1) en laiton, dont on peut varier la distance, sont verticalement montés sur une planche. Le plateau B, percé d'un trou dans lequel un tube métallique d est fixé, est relié au sol. Le plateau A, isolé de la planche, peut être porté à des potentiels différents et est muni d'un petit ressort qui permet de fixer en son centre une plaque métallique p couverte d'une couche de radioactivité induite. Du côté extérieur du plateau B, en face du tube d, se trouve une palette légère en aluminium qui est mise au sol par sa suspension en fil métallique. Le plateau B étant plus grand que le plateau A et la longueur du tube d grande par rapport à son diamètre, la palette est bien protégée contre l'influence du champ entre les plateaux. Quand on charge le plateau A, l'air entraîné par les ions vers le plateau B passe par inertie à

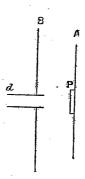
<sup>(1)</sup> A.-P. Спаттоск, Phil. Mag., t. XLVIII, 1899, p. 401.

travers le tube d et frappe la palette en lui imprimant une déviation qui peut être mesurée au moyen d'un miroir fixé sur la tige portant la palette.

Voici quelques résultats obtenus avec cet appareil:

1° La force exercée sur la palette paraît être assez considérable. Une ionisation de l'ordre de 10<sup>-10</sup> ampère suffit pour lui faire subir (si elle est munie d'une suspension assez sensible) une déviation appréciable. Dans le cas d'une ionisation forte et d'un champ intense, sa suspension fine doit être remplacée par un fil en cuivre de 0<sup>mm</sup>, 1 de diamètre.

2º La force exercée par les ions positifs est supérieure à celle exercée



par les ions négatifs, et la différence entre ces deux forces est d'autant plus grande que la distance entre les plateaux est plus petite.

3º La force exercée sur la palette est grossièrement proportionnelle à l'ionisation et à la distance entre les plateaux.

4° La force exercée par les ions est une fonction assez compliquée de l'intensité du champ entre les plateaux. Quand le champ est comparativement faible, la déviation de la palette est proportionnelle à l'intensité du champ, puis, pour une certaine valeur du champ, la déviation atteint un maximum et diminue lentement avec l'intensité du champ. Quand la distance entre les plateaux est de quelques millimètres et le plateau A chargé négativement on observe même une déviation négative de la palette, ce qui correspond à une dépression entre les plateaux et à un courant d'air de sens contraire. En l'absence de la source ionisante les mêmes conditions ne provoquent aucun déplacement de l'image sur l'échelle, ce qui montre que cette déviation négative n'est pas due à l'influence du champ. La discussion de ces résultats sera donnée ailleurs.

Le phénomène d'entraînement de gaz par les ions doit se produire partout où un gaz ionisé est soumis à l'action du champ électrique,

c'est-à-dire dans toutes les mesures radioactives. Les résultats de ces mesures sont-ils influencés par ce phénomène? Comme presque toutes ces mesures ne sont effectuées qu'avec un champ assez élevé pour assurer la saturation, la vitesse des ions dans ces cas est donc trop grande pour être influencée par le courant d'air dans la chambre d'ionisation. Mais il y a un domaine de recherches où ce phénomène peut jouer un rôle prédominant : ce sont les recherches sur les projections radioactives. On sait que les atomes actifs soumis au recul sont sujets, pour des raisons encore mal élucidées, à une recombinaison beaucoup plus intense que les ions gazeux ordinaires. Une fois déchargés, ces atomes ne suivent plus le champ et sont entièrement entraînés par le courant d'air. Les difficultés signalées par L. Wertenstein (¹) et A.-B. Wood (²) dans leurs travaux sur le parcours des projections radioactives sont sans doute de cette nature.

Les phénomènes bizarres du mouvement de radium dans un champ électrique observés par Joly (3) sont facilement expliqués par le phénomène décrit dans cette Note.

PHOTOCHIMIE. — Influence de la liaison éthylénique et des groupes carbonyl et carboxyl sur l'absorption des rayons ultraviolets. Note de MM. Jean Bielecki et Victor Henri, présentée par M. A. Dastre.

Étant donné que l'activité chimique d'un corps est augmentée lorsque la molécule contient plusieurs liaisons non saturées et que cette augmentation est particulièrement intense lorsque ces liaisons se trouvent en position conjuguée; étant donné de plus que l'existence de liaisons non saturées dans une molécule provoque très souvent des transpositions intramoléculaires désignées sous les noms de tautomérie, de desmotropie, etc., il est important d'étudier comment s'influencent mutuellement deux ou plusieurs liaisons non saturées au point de vue de l'absorption des rayons ultraviolets; cette étude permettra en effet de déterminer la constitution chimique de différents cas de tautomérie et, de plus, de rattacher l'absorption des rayons ultraviolets de la réactivité chimique des corps.

Nous avons montré dans une Note précédente (Comptes rendus, t. 157,

<sup>(1)</sup> WERTENSTEIN, Thèse. Paris, 1913.

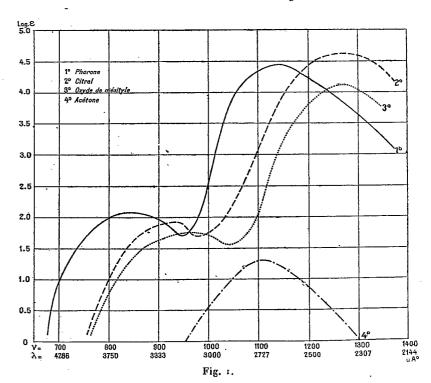
<sup>(2)</sup> A.-B. Wood, Phil. Mag., octobre 1913, p. 586.

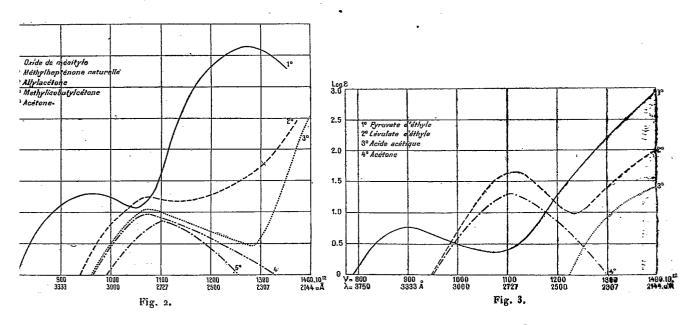
<sup>(3)</sup> Joly, Phil. Mag., t. VII, 1904, p. 303. Voir aussi Rutherford, Radioactives substances. 1913, p. 326.

p. 372), relative à l'absorption par des acides non saturés que la liaison éthylénique et le carboxyl s'exaltent mutuellement d'autant plus qu'ils se trouvent plus rapprochés dans la molécule. Nous présentons maintenant les principaux résultats sur l'absorption par des corps contenant, soit un carboxyl et un carbonyl, soit un carbonyl et une liaison éthylénique. Voici la liste des corps étudiés:

-	
1° Acide pyruvique et pyruvate d'éthyle: carbonyl-carboxyl-α	CH <sup>3</sup> — C — C — OH;
2° Acétylacétate d'éthyle : carbonyl-carboxyl β	$CH^{3}-C-CH^{2}-C-OC^{2}H^{5};$ O O
3° Lévulate d'éthyle : carbonyl-carbo- xyl γ	CH <sup>3</sup> — C — CH <sup>2</sup> — CH <sup>2</sup> — C — OC <sup>2</sup> H <sup>5</sup> ;
4° Crotonate d'éthyle : liaison éthylé- nique-carboxyl α	$CH^3 - CH = CH - C - OC^2 H^5;$
5° Oxyde de mésityle : carbonyl-l. éthy-	Ch³ C Ch — C\CH³.
lénique α	$CH^{3} - C - CH = C < \frac{CH^{3}}{CH^{3}};$
6º Méthylisobutylcétone	$CH^3 - C - CH^2 - CH < CH^3$ ;
7° Allylacétone : carbonyl-l. éthylé- nique γ	$CH^3-C-CH^2-CH^2-CH=CH^2;$
8º Méthylhepténone nat. : carbonyl-	Ö
I. éthylénique γ	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_5 - \text{CH}_5 - \text{CH}_5 - \text{CH}_5;\\ \text{O} \end{array} $
9° Citral: carbonyl-l. éthyléniques α et ε.	$HC-CH=C-CH^2-CH^2-CH=C < CH^3 < CH^3 $
10° Phorone : carbonyl-2-l. éthyléniques α	$ \begin{array}{c} \text{CH}^3 \end{array} $ $ \text{C} = \text{CH} - \text{C} - \text{CH} = \text{C} \subset \text{CH}^3 $
	the second secon

Nous présentons les résultats sous forme de courbes d'absorption obtenues en portant en abscisses les fréquences et en ordonnées les logarithmes des constantes d'absorption moléculaires ε, calculées d'après la formule





C. R., 1914, 1° Semestre. (T. 158, N° 8.)

 $I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon cd}$  (c, concentration moléculaire; d, épaisseur en centimètres). Toutes ces courbes se rapportent aux solutions alcooliques.

L'étude de l'acétylacétate comportant une discussion spéciale relative à l'influence de la concentration, du solvant et de sa constitution sera faite séparément.

Résultats. — 1° La bande caractéristique du carbonyl (qu'on trouve par exemple pour l'acétone) est influencée par l'existence d'un carboxyl dans la molécule. Lorsque ce dernier est en position conjuguée, la bande du carbonyl est déplacée de 600 U.Å. vers le rouge. Lorsque le carboxyl est en position γ, il provoque seulement une augmentation de l'absorption sans déplacer la position de la bande; on observe donc seulement un effet hyperchrome, d'après la nomenclature d'Urbain.

2º La bande caractéristique du carbonyl est influencée par la présence dans la molécule d'une liaison éthylénique. Lorsque cette liaison est éloignée du carbonyl, on n'observe qu'un effet d'exaltation de l'absorption sans déplacement (hyperchromie). Lorsque la liaison éthylénique est en position conjuguée, elle provoque surtout un déplacement de la bande vers le rouge (hypsochromie). Dans ce dernier cas, on voit apparaître dans l'extrême ultraviolet, vers  $\lambda = 2350$ , une nouvelle bande très forte qu'on doit attribuer à la liaison éthylénique. Si la liaison éthylénique existe seule, cette bande se trouve probablement dans la région ultraviolette de  $\lambda < 2144$ .

3° Lorsque la molécule contient un carbonyl et deux liaisons éthyléniques qui se trouvent, soit l'une seulement en position conjuguée (citral), soit les deux (phorone), la bande du carbonyl est déplacée vers le rouge de 400 U.Å. dans le citral, de 800 U.Å. dans la phorone; la bande de la liaison éthylénique occupe dans le premier cas la même place que dans l'oxyde de mésityle ( $\lambda = 2350$ ), elle est seulement renforcée; dans le second cas, elle est déplacée vers le rouge de 300 U.Å. ( $\lambda = 2640$ ).

Conclusion générale. — Lorsqu'une molécule contient deux chromophores, ils s'influencent mutuellement; si les chromophores ne sont pas trop rapprochés dans la molécule, il en résulte surtout un effet d'exaltation de l'absorption; c'est un effet hyperchrome. Si les deux chromophores sont voisins, en position conjuguée, il y a en plus déplacement des bandes caractéristiques de chaque chromophore vers le rouge; c'est un effet hypsochrome.

RADIOACTIVITÉ. — Décomposition du gaz ammoniac sous l'action de l'émanation du radium et influence de la température sur les effets chimiques produits par les rayonnements des corps radioactifs. Note de M. Eugène Wourtzel, présentée par M. A. Haller.

Dans une Note récente (¹), j'ai communiqué les résultats de mes expériences sur la décomposition de l'hydrogène sulfuré par l'émanation du radium. Au cours de ces recherches, j'ai constaté que la quantité d'hydrogène sulfuré décomposé diminue lorsque la température augmente, toutes les autres conditions de l'expérience restant les mêmes.

Il serait intéressant de mettre en évidence l'influence de la température sur les effets chimiques produits par les rayonnements des corps radioactifs, mais les expériences que j'ai effectuées sur H<sup>2</sup>S ne donnent pas d'indications définitives à ce sujet. Au cours de la décomposition du gaz H<sup>2</sup>S, le soufre se dégage sous la forme d'un brouillard très divisé, qui flotte dans l'atmosphère du gaz avant de se déposer sur les parois. Ainsi trois hypothèses peuvent être envisagées:

- 1° L'effet chimique, produit par le rayonnement, diminue lorsque la température augmente.
- 2º Grâce à la division extrême du soufre dégagé, la recombinaison spontanée du soufre et de l'hydrogène se produit déjà aux températures auxquelles j'ai opéré. L'effet chimique produit par le rayonnement n'est pas altéré par élévation de la température et la diminution de la quantité du gaz H<sup>2</sup>S décomposé est due à la recombinaison plus intense entre le soufre et l'hydrogène.
- 3º La recombinaison du soufre avec l'hydrogène se produit sous l'influence de l'émanation. Dans les deux cas, l'effet chimique produit par le rayonnement augmente avec la température, mais l'élévation de la température est plus favorable pour la recombinaison que pour la décomposition.

La question étant compliquée dans le cas du gaz H<sup>2</sup>S, il m'a semblé intéressant d'entreprendre l'étude d'une réaction pratiquement irréversible et dans un système gazeux homogène. Telle est la décomposition de l'ammoniac en azote et hydrogène produite par le rayonnement de l'émanation

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 157, 1913, p. 929.

du radium. L'étude de cette réaction a déjà été entreprise par Ramsay et Cameron et par Usher.

Les propriétés physiques des corps NH<sup>3</sup>, N<sup>2</sup> et H<sup>2</sup> m'ont permis d'appliquer à l'étude de cette réaction le même dispositif expérimental, que j'ai employé au cours de mes recherches sur l'hydrogène sulfuré.

J'ai réuni les résultats obtenus dans les Tableaux suivants où j'ai désigné par T la durée de chaque expérience, par v le volume en centimètres cubes du mélange azote-hydrogène à 0° et 760<sup>mm</sup>, par p la pression en atmosphères du gaz NH<sup>3</sup> dans les récipients à réaction, par q la fraction de l'émanation détruite.

Ballon no 1.

Capacité:  $43^{\text{cm}^3}$ , 59; rayon:  $2^{\text{cm}}$ , 170;  $E_m = 0$ , 0680 Curie.

			Ü			•	
N° de l'expérience.	T.	φ.	q.	$\frac{q}{q}$ .	p.	$\left(\frac{v}{q}\right)'$ .	Température.
1	19,25	1,970	о, 1345	14,65	2,344	29,99	ambiante
$2.\ldots$	26,o	2,266	0,1533	14,78	2,319	30,57	<b>»</b> .
3	<b>25</b> ,0	4,768	0,1217	37,54	2,280	79,18	220°
4	16,85	2,992	0,0702	42,48	2,241	91,26	<b>»</b>
$5.\dots$	3o,85	1,473	0,1058	13,82	2,212	30,19	ambiante
6	20,85	0,842	0,0618	13,59	2,199	29,87	»
7	26,45	1,763	0.0635	27,76	2,184	61,61	ro8a
	Ex	périences	s 1, 2, 5, 6	: moyen	ne	30,15	

Ballon nº 2.

Capacité: 41 cm3; rayon: 2 cm, 126.

## Température ambiante.

N° de l'expérience.	т.	ø.	q.	$\frac{v}{q}$ .	$\frac{q}{q}$ corr.	p.	$\frac{q'}{q'}$ .
1	19,75	2,160	0,1377	15,68	15,68	2,498	30,65
$2\dots\dots$	25,85	2,332	0,1519	15,35	15,35	2,470	30,23
3	27,15	2,049	0,1316	15,60	15,60	2,453	31,02
4	14,60	1,323	0,0600	22,05	22,87	4,949	30,26
5	31,15	2,368	0,1050	22,55	23,37	4,927	31,29
6	20,85	1,452	0,0618	23,40	24,28	7,420	29,42
	Expéri	ences 1, 2	2, 3, 4, 5 :	moyenne			30,65

L'analyse des gaz nous a montré que le mélange correspond à la constitution  $N^2 + 3H^2$ .

De l'examen de ces chiffres on peut tirer les conclusions suivantes :

1º L'ammoniac est décomposé par l'émanation en azote et en hydrogène

sans qu'une autre réaction ait lieu.

2º La quantité de gaz dégagé par unité de rayonnement détruite augmente avec la pression, mais tend vers une certaine limite. Il faut donc attribuer l'influence de la pression à la variation de la partie du rayonnement réellement absorbé par le gaz. On n'a à attribuer à la pression aucune autre influence, au moins dans les limites de précision de mes expériences et dans les intervalles des pressions dans lesquelles j'ai opéré.

Pour  $p = \infty$  l'absorption devient complète. Les expériences faites avec le ballon 2 m'ont permis d'établir une formule d'extrapolation pour calculer le nombre de centimètres cubes dégagés par absorption totale du rayonnement dans les deux ballons, en tenant compte de la différence de

leur capacité  $\left(\frac{q}{q}\right)'$ .

3º La quantité d'ammoniac, décomposé par un curie d'émanation intégralement absorbé dans le gaz à la température ambiante est de  $\frac{30,15}{2\times0,0680} = 221,7$  pour le ballon n° 1, et de  $\frac{30,65}{2\times0,0707} = 216,7$  pour le ballon n° 2. Cette valeur est trois fois plus grande que celle trouvée par Usher, mais plus de cinq fois plus petite que celle que j'ai trouvée pour l'hydrogène sulfuré.

4° L'élévation de la température favorise la destruction de l'ammoniac. Ainsi le nombre de centimètres cubes d'ammoniac détruits par unité de rayonnement est à peu près double à 108° et plus que triple à 220°.

L'influence de la température sur les effets chimiques produits par les rayonnements radioactifs est ainsi mise en évidence. Ainsi l'hypothèse 3° semble donner la meilleure interprétation aux résultats trouvés au cours de mes expériences sur l'hydrogène sulfuré.

CHIMIE PHYSIQUE. — Expériences sur l'absorption des gaz par la houille. Note de M. F. Leprince-Ringuet, présentée par M. H. Le Chatelier.

Ces expériences ont été entreprises en vue d'étudier si les gaz de la houille peuvent être absorbés par le charbon dans une mesure susceptible de rendre compte de leur dégagement normal ou instantané dans les travaux de mines.

Les expériences que j'ai effectuées ont été poursuivies à Alais pendant toute l'année 1902, et à la station d'essais de Liévin, gracieusement mise à ma disposition, de juillet à novembre 1908. Elles ont porté sur les matériaux suivants:

	Classe	ment po les tam	our 100 is de	Ar-111		-	
Charbon.	40.	60.	200.	Matières volatiles.	Cendres.	Densité.	
1902.							
Fontanes, C. de 10 <sup>m</sup> , provenant						-	
du dégagement instantané du							
18 décembre 1901	9,5	20	61,5	8, r	8,2	1,42	
Molières, C. Saint-Pierre, pilonné.	27,5	38	24,5	r3,5	5,3	1,37	
1908.				•	•		
Liévin, pilonné à la station d'es-							
sais	»	$_{1,5}$	98,5	28,1	5,6	1,332	

Les densités ont été prises sur la poudre desséchée par la méthode du flacon dans l'alcool. En réalité, pour calculer rigoureusement le volume occupé par le charbon, il faudrait tenir compte de l'air absorbé à la pression atmosphérique dans la pesée du charbon sec. La correction en volume, de l'ordre de + 0,2 pour 1000, peut être négligée.

Les gaz expérimentés ont été en 1902 du formène artificiel, de l'acide carbonique et de l'oxygène du commerce; en 1908, de l'air, du grisou naturel de Liévin desséché et de l'acide carbonique du commerce. Voici quelques analyses du grisou employé:

	9 septembre 1908. Pour 100.	19 octobre 1908. Pour 100.
CH4	61,5	89 -
$O^2$	6,75	1,2
Az <sup>2</sup>	3r,45	9,2
$CO^2$	0,3	0.6

Les expériences ont été faites au-dessous et au-dessus de l'atmosphère. Au-dessous de l'atmosphère (1908) par deux méthodes: l'une (a) en opérant sur un poids de quelques grammes de charbon placé dans une éprouvette sur le mercure; après avoir fait le vide, on introduisait des quantités de gaz déterminées et l'on suivait la marche des pressions. L'autre (b) en opérant sur deux flacons dont l'un contenait plusieurs centaines de grammes de charbon et dont l'autre servait de réservoir à gaz. L'un et l'autre étaient munis de tubes barométriques, ils pouvaient être reliés entre eux et à une trompe à eau. Au-dessus de l'atmosphère (c), on s'est servi

d'une bombe calorimétrique, remplie du charbon à essayer (400<sup>g</sup> à 500<sup>g</sup>); le gaz était introduit, soit directement par les tubes à gaz comprimés, soit par l'intermédiaire d'un compresseur.

Les Tables d'Amagat relatives à l'acide carbonique ont servi à rectifier les manomètres employés en dosant par l'accroissement de poids de la bombe les quantités de gaz introduites dans la bombe vide de charbon; des mesures analogues, en poids ou en volume selon le cas, avec les gaz employés et l'acide carbonique liquide, ont permis de déterminer leur poids spécifique dans les conditions des expériences, de manière à éliminer autant que possible les causes d'erreur dues à leur humidité et à leurs impuretés.

Pour le grisou, dont la composition ne pouvait être maintenue constante, j'ai calculé la loi de compressibilité en m'appuyant sur les Tables d'Amagat : ses expériences sur les gaz de l'air montrent en effet que chaque gaz agit comme s'il occupait seul sous la pression totale une portion correspondante de l'enceinte.

Les résultats obtenus, tout en indiquant une absorption beaucoup moins considérable, concordent comme allure avec ceux obtenus par Joulin et d'autres expérimentateurs avec le charbon de bois, c'est-à-dire: existence d'un état d'équilibre pour une pression et une température données; décroissance rapide de l'absorption quand la température s'élève; augmentation avec la pression, rapide d'abord, puis de plus en plus lente et paraissant tendre vers une limite. Ce phénomène est lent. Avec le grisou en dessous de l'atmosphère, dans une capacité d'environ 300<sup>cm³</sup>, il n'est pas terminé en 24 heures; pour l'acide carbonique au-dessus de l'atmosphère, dans 600<sup>cm³</sup>, la lenteur est encore bien plus considérable, et c'est sur une semaine qu'il faut compter pour avoir un résultat approché, aussi bien à l'absorption qu'au dégagement. Enfin, lorsque plusieurs gaz sont mélangés, ou lorsqu'on passe d'un gaz à un autre, le phénomène paraît être encore plus lent, à moins qu'il ne soit incomplet.

Le dégagement du gaz, et notablement de l'acide carbonique, se fait par bouffées qui ressemblent à de petites explosions, même lorsque le phénomène est rendu extrêmement lent, ce qui oblige à des précautions spéciales.

Le passage de l'acide carbonique à l'état liquide n'est accompagné que par une augmentation relativement faible de la quantité absorbée, si on la compare à la variation correspondante du poids spécifique.

Les charbons employés présentaient de grandes différences comme composition et aussi comme grosseur de grain. Malgré ces écarts, les résultats obtenus sont du même ordre de grandeur.

### Le Tableau suivant en indique le résumé:

Absorptions en m³ à 0° et 760mm par tonne de houille.

Pressi	ons (atmos	phères absol	ues)	• • • • • • •	0,25.	0,5.	1.	10.	20.	40.	60.	80.
	Gaz.	Houille.	Mode opé- ratoire	Tem- pé- rature								-
Air		Liévin	$\boldsymbol{b}$	0 20	»	<b>»</b>	0,7.	))	n	))	»	))
Oxygène		Fontanes	c	18-20	»	<b>&gt;&gt;</b>	»	»	9 -	12	))	12,5
	61,5%.	Liévin	а	3o	))	»	))	. n	-			»
Grisou	»	))	a	18	0,75	1,5	3	· »	»	•	, n	»
	89%	<b>»</b>	b	<b>5</b> 0	<b>)</b>	<b>»</b>	0,5	» .	n	<b>»</b>	))	- n
	»	D	b	16	0,5	Ι.	1,9	»	<b>)</b> )	• »	))	<b>»</b>
	82%	»	$\boldsymbol{c}$	18	>>	n	))	'n	'n	11,5	n	n
	90%	Molières	c	16	))	<b>))</b>	»	5,8	7,4	8,2	»	8,7
		T * 1 *		18	5,6	6,6	7,2	»	))	»	))	<b>»</b>
		Fontanes	c	27	<b>»</b>	<b>3</b> )	»		, ))	»	))	27 liq.
		» » Maliànas	c c	18	n	3)	5, 5		<b>23</b>	27	36	liq.
		»	Ċ	0	<b>»</b>	n	7,5	»	))	- 43 lic	[· »	
		Molières	c	81	»	<b>3</b> 0.	))	»	>>	3 r	)) ·	<b>»</b>
	ĺ	n	$\boldsymbol{c}$	0	ņ	n	<b>»</b>	))	n	52 liq	[.».	))

Ces résultats, sans être définitifs, répondent bien, en ce qui concerne l'acide carbonique, aux estimations de gaz qui ont pu être faites lors des dégagements instantanés et aux déterminations des retours d'air dans les mines qui en dégagent le plus; mais en ce qui concerne le grisou ils ne paraissent pas suffire à expliquer l'importance du dégagement dans les mines très grisouteuses.

CHIMIE MINÉRALE. — Bromuration du manganèse en milieu éthéré. Note de MM. F. Ducelliez et A. Raynaud, présentée par M. A. Haller.

Le mode opératoire consiste à placer le métal finement porphyrisé audessous d'une couche d'éther sulfurique anhydre et d'y ajouter ensuite l'halogène bien desséché. Le ballon est ensuite placé au bain-marie, avec un réfrigérant ascendant terminé par des colonnes desséchantes. Ce procédé a permis à l'un de nous d'obtenir l'iodure de manganèse anhydre (').

<sup>(1)</sup> F. Ducelliez, Bull. Soc. chim. de France, 4º série, t. XIII, p. 815.

- I. Dans les mêmes conditions (¹), en opérant avec une quantité de brome calculée pour la formation du composé MnBr², on remarque :
- 1° Que l'éther, d'abord fortement coloré en rouge, se décolore peu à peu, le brome se fixant sur le manganèse;
- 2º Qu'il se forme au fond du récipient une substance jaune orangé, semi-fluide.

Mise sous cloche en présence d'acide sulfurique, cette substance perd rapidement l'excès d'éther qu'elle contient. L'analyse de ce corps, alors bien cristallisé en aiguilles satinées transparentes, nous a fourni les nombres suivants: Mn 19,57; Br 55,89; oxyde d'éthyle par différence 24,54, et correspond par conséquent à la formule

$$Mn Br^2$$
,  $(C^2 H^5)^2 O$ .

Ce composé fume à l'air; il est très déliquescent. Chauffé, il libère la molécule d'éther (2) qu'il contient et donne alors MnBr2 anhydre, blanc, pulvérulent.

On obtient le même mode de décomposition dès la température ordinaire en abandonnant le corps en présence d'acide sulfurique pendant une quinzaine de jours.

L'attaque du manganèse à cette température est liée à la présence de l'éther. Nous avons, en effet, constaté que le brome et le manganèse secs ne s'unissent pas directement à la température ordinaire. La présence du sulfure de carbone, du benzène, ne provoque pas la réaction (ce dernier corps est cependant bromuré).

II. Si dans l'expérience précédente, on augmente dans de fortes proportions la quantité de brome, le composé MnBr², (C²H³)² O se dissout peu à peu, puis après repos, le liquide se sépare en deux couches (³).

La plus dense, facile à séparer par décantation, est rouge grenat. Chauffée avec précaution, elle libère l'éther en excès et fournit un corps solide. Vers 65°-70°, l'éther étant complètement éliminé, nous avons obtenu une substance jaune orangé, donnant à l'analyse: Mn 10,8; Br 47,1; oxyde

<sup>(1)</sup> Le manganèse employé a été préparé suivant les indications de M. Arrivant (Thèse, Bordeaux, 1907).

<sup>(2)</sup> Nous avons condensé un poids d'éther correspondant bien à la formule indiquée.

<sup>(3)</sup> Dans des expériences déjà anciennes, faites dans des conditions analogues. Nicklès avait observé cette séparation en deux couches (*Comptes rendus*, t. 60, p. 479).

d'éthyle par différence 42,1; ce qui nous a conduits à lui attribuer la formule

Ce corps est soluble dans l'eau; il se décompose au-dessus de 100° en libérant son constituant volatil et en fournissant en même temps des fumées abondantes d'acide bromhydrique.

Nous avons donc obtenu Mn Br<sup>2</sup> anhydre et deux combinaisons éthérées, dans lesquelles le manganèse est à deux degrés de bromuration, correspondant aux sels manganeux et manganiques.

CHIMIE MINÉRALE. — Perfectionnement dans la préparation de quelques métaux purs. Note de Maurice Billy, présentée par M. A. Haller.

Depuis longtemps on prépare des métaux réfractaires en réduisant leurs chlorures par l'hydrogène ou par le sodium.

La haute température exigée quand on emploie l'hydrogène, la grande difficulté d'employer du sodium sans oxydation et l'attaque des appareils ont toujours été la cause des impuretés introduites dans le métal.

Ainsi, pour préparer le métal le plus réfractaire, le titane, on s'est arrêté à la méthode de Petterson et Nilson (¹), améliorée récemment par Hunter (²), et qui consiste à chauffer au rouge sombre du chlorure de titane liquide, en présence de sodium, dans une bombe en acier, vissée et serrée; la réaction est d'une extrême violence, le métal est presque pur. Il ne semble pas qu'on ait cherché particulièrement l'absence totale de fer, qui à vrai dire ne gène nullement en petite quantité dans la plupart des expériences; il n'en est pas de même pour les études de perméabilité magnétique, où une trace de fer est très perturbatrice.

Dans le but d'obtenir des métaux parfaitement exempts de fer, de silicium, d'oxygène, j'ai pensé que l'hydrure de sodium (3) pourrait provoquer la réduction complète des chlorures au voisinage de 400° (température de formation) et éviterait l'introduction de tout élément étranger.

C'est ce que l'expérience a confirmé

$$TiCl^4 + 4NaH = Ti + 4NaCl + 4H$$
.

Dans ces conditions, tous les inconvénients des hautes températures et des

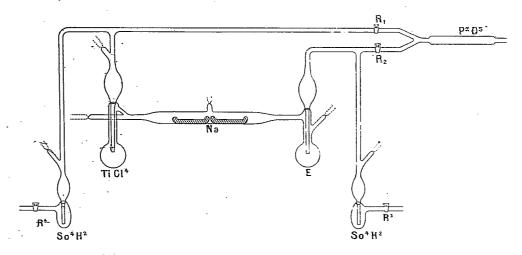
<sup>(1)</sup> NILSON et Petterson, An. Ph. Chem. Pogg., 2° série, t. IV, 1878, p. 566.

<sup>. (2)</sup> HUNTER, Am. chem. Soc., t. XXXII, 1910, p. 330.

<sup>(3)</sup> Moissan, Comptes rendus, t. 134, 1902, p. 18, et t. 136, 1903, p. 591.

réactions violentes sont évités; les opérations sont faites dans des appareils en verre fusible. Pour réaliser cette préparation avec le moins de difficulté possible, j'ai construit un appareil en verre de Thuringe où chaque partie est facile à souder à la suivante, dont le montage et la conduite seront développés dans un Mémoire spécial.

L'examen du schéma indique les avantages de l'appareil :



Le courant d'hydrogène qui traversera le tube chaussé est réversible grâce à un jeu de quatre robinets, la protection du sodium est assurée par un enduit de chlorure de sodium fondu épais de 10<sup>mm</sup> à 15<sup>mm</sup> recouvrant l'intérieur des nacelles en porcelaine.

L'appareil entièrement monté avec les parties tangentes au pointillé ouvertes, on sèche à chaud par un courant d'anhydride carbonique, puis, après refroidissement. on introduit successivement: l'acide sulfurique qui forme deux soupapes étanches aux extrémités de l'appareil; le sodium qu'on fait couler par petites gouttes parfaitement inoxydé sur toute la longueur des nacelles; puis on ajoute le chlorure pur sans fer (TiCl\*) dans le ballon de gauche. Chaque fois qu'on a introduit une nouvelle substance on ferme au chalumeau la tubulure correspondante. Le remplissage terminé, on déplace CO2 par H; quand l'appareil est plein d'hydrogene on chauffe lentement le tube contenant les nacelles vers 400° à 420° à l'aide d'un bain d'air, une partie de la chaleur est conduite près des ballons à l'aide d'une gouttière en cuivre qui supporte le tube chauffé afin que la dénivellation de température soit graduelle. L'hydrure de sodium se forme lentement, le métal se recouvre d'un dépôt blanc; après quelques heures de chauffage on change le sens du courant en fermant R2R4 et ouvrant R1R3, on accélère alors la vitesse du courant d'hydrogène et l'on chauffe le chlorure à l'ébullition : il se produit bientôt une réaction dans les nacelles avec élévation de température allant jusqu'à l'incandescence; le chlorure qui n'a pas réagi va se condenser dans le ballon froid. Une partie du chlorure se trouve réduit (en Ti Cl³ et Ti Cl²) par l'hydrogène à la suite du dégagement de chaleur.

Si l'on veut récupérer toute trace de chlorure entraîné par l'hydrogène, on placera, entre le ballon à distiller et la soupape sulfurique, un tube en U refroidi par l'anhydride carbonique et l'acétone.

L'opération est terminée lorsqu'il n'y a plus d'élévation de température par le passage des vapeurs de chlorure. On laisse refroidir sous pression d'hydrogène, on coupe les deux extrémités du tube contenant les nacelles, on sépare le revêtement de celles-ci (NaCl) où le produit de la réaction se trouve incrusté, et on le traite successivement par l'alcool, l'acide chlorhydrique à 10 pour 100 et l'eau pure; on obtient finalement le métal titane en poudre cristalline grise exempte de toute impureté.

Les rendements diffèrent suivant la manière de conduire l'opération; j'ai obtenu jusqu'à 50 pour 100 de métal rigoureusement pur par rapport au sodium employé, 10 pour 100 par rapport au tétrachlorure employé; ce qui a pu être en contact avec le verre ou la porcelaine est exclu du traitement final.

L'analyse qualitative a été faite tout particulièrement pour la recherche des traces de fer. Dans ce but la solution de titane, au maximum, est additionnée d'acide chlorhydrique concentré et d'éther; après agitation, l'éther est décanté et mis en présence de quelques gouttes de sulfocyanure de sodium à 10 pour 100, le 110000 de milligramme de fer donnerait à l'éther une coloration rose très nette. Par cette extraction préalable du fer à l'éther avant l'action du sulfocyanure, j'ai décuplé la sensibilité de la méthode habituelle. Ce titane ne contient pas trace de fer.

L'analyse quantitative est faite par dissolution du métal au bain-marie dans l'acide chlorhydrique bromé, la liqueur étendue est précipitée par l'ammoniaque et portée à l'ébullition; j'ai remarqué que l'acide chlorhydrique pur, sans oxydant, donne des chiffres d'acide titanique beaucoup plus faibles, observation qui sera approfondie ultérieurement:

Cette expérience s'applique entièrement au tétrachlorure de vanadium qui a donné les mêmes résultats à la même température; la précaution finale à prendre, c'est de sécher le métal dans un courant de CO<sup>2</sup>, car il s'enflamme spontanément à l'étuve à 100° en présence de l'air.

On peut déjà considérer que la réduction des chlorures métalliques par l'hydrure de sodium, constitue une *méthode générale* pour la préparation des métaux purs tels que la Physicochimie l'exige aujourd'hui.

CHIMIE ORGANIQUE. — Éthérification de la glycérine par l'acide acétique en présence de catalyseurs. Note de MM. J.-B. SENDERENS et JEAN ABOULENC, présentée par M. G. Lemoine.

Nous avons exposé dans une série de communications (') les résultats que nous avions obtenus dans l'éthérification des alcools monoatomiques par les acides organiques sous l'influence catalytique du bisulfate de potasse, du sulfate d'alumine anhydre et de l'acide sulfurique, ce dernier catalyseur s'étant montré plus actif que les autres. Il était naturel d'étendre ces recherches aux alcools polyatomiques; nous avons donc étudié l'éthérification catalytique de la glycérine qui est le triol le plus simple et le plus important.

En dehors des corps gras, on connaît de nombreux éthers de la glycérine formés par les acides organiques: formines, acétines, butyrines, etc; leur mode général de préparation consiste à chauffer, durant plusieurs heures, la glycérine avec un excès plus ou moins grand mais toujours considérable d'acide organique ou de son anhydride.

On avait songé à favoriser la réaction en introduisant des corps déshydratants, tels que: le chlorure de zinc, l'acide sulfurique, l'acétate de soude fondu, le bisulfate de potasse. Pelouze et Gélis avaient obtenu la tributyrine en chauffant un mélange d'acide butyrique, de glycérine et d'acide sulfurique (2). Plus récemment, Böttinger a préparé la triacétine par un chauffage prolongé de 40 parties de glycérine et de 60 parties d'anhydride acétique avec 100 parties de bisulfate de potasse (3).

I. D'après les observations faites par l'un de nous dans la préparation de l'acroléine (4), l'influence du bisulfate de potasse pouvait être plutôt catalytique que simplement déshydratante; nous avons donc essayé tout d'abord, dans l'éthérification de la glycérine, l'action catalytique du bisulfate de potasse.

Une molécule de glycérine, pour être éthérifiée complètement, exigeant

<sup>(1)</sup> J.-B. Senderens et Jean Aboulenc, Comptes rendus t. 152, p. 1671 et 1855, t. 133, p. 881; t. 155, p. 168, 1012 et 1254; t. 156, p. 1620. — Bull. Soc. chim.. 4° série, t. XIII, p. 586.

<sup>(2)</sup> Pelouze et Gélis. Ann. Chim. et Phys., 3e série, t. X. p. 455.

<sup>(3)</sup> Böttinger, Ann. Chem., t. CCLXIII, p. 529.

<sup>(\*)</sup> J.-B. Senderens, Bull. Soc. chim., 4e série, t. IX, p. 370.

 $3^{mol}$  d'acide monobasique, selon l'équation :

$$CH^{2}OH - CHOH - CH^{2}OH + 3AH = 3H^{2}O + CH^{2}A - CHA - CH^{2}A.$$
acide

Nous avons opéré avec le mélange suivant :

Glycérine (à 26°) 1 mol	100g
Acide acétique cristallisé 3 <sup>mol</sup>	ι8οg

Ce mélange, mis à bouillir seul, durant 1h, a eu 245,5 d'acide acétique éthérifié, soit  $\frac{2}{5}$  de molécule.

On a refait l'expérience avec un mélange identique en y ajoutant 15<sup>5</sup> de bisulfate de potasse, soit environ 5 pour 100 du mélange (glycérine + acide). La proportion d'acide acétique éthérifié s'est élevée à 72<sup>5</sup>, 5, ce qui correspond à 1<sup>mol</sup> ½.

L'influence catalytique était manifeste. Malheureusement, le bisulfate de potasse, qui se dissout à chaud dans le mélange, se dépose par refroidissement en formant une bouillie qui se prend en masse et rend difficile la séparation de l'éther formé.

II. Nous avons donc remplacé le bisulfate de potasse par le sulfate d'alûmine anhydre qui, à une dose moindre (2 pour 100 du mélange de glycérine et acide), a fourni une éthérification plus avancée que le bisulfate, puisqu'elle correspondait à 79<sup>5</sup>, 8 d'acide acétique éthérifié ou 1<sup>mol</sup> ½.

III. Les résultats ont été encore meilleurs en prenant, comme catalyseur, l'acide sulfurique (1 pour 100), avec lequel, toujours après 1 heure d'ébullition, le même mélange de glycérine (1<sup>mol</sup>) et d'acide acétique (3<sup>mol</sup>) a donné 88<sup>g</sup>, 5 ou sensiblement 1<sup>mol</sup> ½ d'acide acétique éthérifié.

En faisant varier les quantités d'acide acétique pour une même quantité de glycérine (1<sup>mol</sup>), nous avons obtenu, après 1 heure d'ébullition, les résultats suivants:

				Acide acétique					
-				employ	yé.	éthérifié.			
Sans catalyseur		•-••••		gramme 180	mol 3	grammes 24,5	mol 5		
Bisulfate de potasse 5 pour 100				180	3	72,5	1 <del>{</del>		
Sulfate d'alumine	anhydre	2 pour 10	о	180	3	79,8	1 1		
, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,		, <b>»</b>		36o	6	92,6	[. <del>1</del>		
»		>>		720	12	119,5	2		
Acide sulfurique 1	pour 1	00	••••	180	3	88,5	. T 1/2		
>>	))			36 <b>o</b>	6	140,6	$2\frac{1}{3}$		
<b>»</b>	»	• • • • • • •	• • • •	.720	13 ·	179,4	3		

Par où l'on voit qu'avec 12<sup>mol</sup> d'acide acétique en présence de 1 pour 100 de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>, on obtient, après 1 heure d'ébullition, la transformation totale de 1<sup>mol</sup> de glycérine en triacétine.

Pourrait-on arriver à cette transformation totale avec 6<sup>mol</sup> ou même 3<sup>mol</sup> d'acide acétique en prolongeant l'ébullition? Nous avons, dans ce but, mis à bouillir, durant 6 heures, deux mélanges renfermant chacun 1<sup>mol</sup> de glycérine et 3<sup>mol</sup> d'acide acétique, qui ont donné:

•	éthérifié.
Mélange sans catalyseur	

D'où il résulte que, dans le mélange sans catalyseur, l'acide acétique éthérifié après 6 heures d'ébullition a été de 515,8 au lieu de 245,5 produits dans 1 heure, tandis qu'au contraire, en présence de 1 pour 100 de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>, l'éthérification est restée à peu près la même après 6 heures, 905,6, qu'après 1 heure d'ébullition, 885,5. On peut en conclure que, sous l'influence du catalyseur, après 1 heure d'ébullition, la limite d'éthérification est sensiblement atteinte.

Il ne semble pas d'ailleurs qu'il y ait avantage à augmenter les doses employées de catalyseur; c'est ainsi que, pour le sulfate d'alumine, par exemple, la quantité d'acide acétique éthérifié, en présence de 10 pour 100 de ce catalyseur, n'a guère varié lorsqu'on a réduit sa proportion à 5 et même à 2 pour 100 du mélange (glycérine + acide acétique).

MINÉRALOGIE. — Sur la constitution minéralogique des Shetlands du Sud (île Déception). Note de M. E. Gourdon, présentée par M. A. Lacroix.

On ne possède jusqu'ici que fort peu de renseignements sur la géologie des Shetlands du Sud; les côtes en sont souvent peu abordables et l'épais manteau de glace qui recouvre les terres rend leur étude difficile. La deuxième Expédition antarctique française (1908-1910), commandée par le Dr Charcot, a séjourné par deux fois dans l'île Déception et visité la baie de l'Amirauté dans l'île du Roi Georges ainsi que l'île Bridgman. La présente Note concerne les roches que j'ai recueillies dans l'île Déception et que j'étudie au Laboratoire de Minéralogié du Muséum.

L'île Déception est située par environ 63° de lat. S. et 63° de long. W. de Paris. D'une quinzaine de kilomètres de diamètre, elle affecte la forme

curieuse d'un anneau de terre presque parfait; l'étroite passe qui fait communiquer au Sud-Est la petite baie intérieure avec la mer et qui mesure à peine 500<sup>m</sup> de large, est encore obstruée par des roches à fleur d'eau sur les deux tiers de la largeur.

Le relief de l'île est peu accentué, le point culminant atteignant 576<sup>m</sup> au mont Pond. On peut distinguer assez nettement quatre massifs séparés par des dépressions transversales qui, entamées inégalement par l'érosion, présentent déjà des lagunes destinées à s'approfondir et à former des passes analogues à celle du Sud-Est. Le mont Pond, à l'Est, est un dôme elliptique dont les pentes, assez régulières de toutes parts, sont en majeure partie couvertes de glaciers; les massifs situés à l'Ouest et au Sud sont beaucoup plus abrupts, surtout sur le versant intérieur.

Ce relief est presque entièrement constitué par des tufs jaunes au milieu desquels affleurent des coulées en général peu épaisses et d'une faible inclinaison; ces coulées forment souvent au bord de la mer de petits promontoires ou des tables de récifs, tandis que les tufs se dressent parfois en hautes falaises verticales et ruiniformes, laissant au large des tours et des arches. C'est dans la partie SE seulement que se rencontrent ces côtes élevées, comme si un effondrement y avait taillé en plein massif; partout ailleurs, la côte est basse et monte ensuite en pente douce. Les rives de la baie intérieure sont bordées par des plages de cendres, dominées en maints endroits par de hautes buttes de cendres, de lapillis et de blocs.

L'île est entièrement volcanique, matériaux de projection et laves épanchées, mais il serait difficile de déterminer un centre d'éruption. Dans le voisinage de l'Anse des Baleiniers, j'ai pourtant remarqué un énorme dyke de lave qui semble bien indiquer la présence d'une ancienne cheminée d'éruption. D'abondantes fumerolles s'observent, les unes au niveau de la mer, sur le pourtour de la baie (Anse des Baleiniers, Pendulum Cove, etc.), d'autres à diverses hauteurs et près du sommet du mont Pond lui-même; leur température atteint 90° C. Ce sont les seuls signes d'activité volcanique que j'ai constatés pendant notre séjour.

La glaciation est relativement faible à Déception dont l'aspect tranche en cela sur celui des autres îles voisines; un seul glacier, celui du mont Pond, mérite véritablement ce nom et les espaces dépouillés de neige sont très étendus pendant l'été; cela tient moins à la chaleur du sol qu'à l'abondance des cendres noires qui facilite la fusion de la neige. Le glacier du mont Pond présente cette particularité intéressante que des couches de cendres alternent avec les couches de glace.

L'érosion est intense sur ces terrains formés en grande partie de matériaux meubles; l'été, quelques torrents creusent leur lit au pied des pentes neigeuses et entraînent les cendres dans la baie dont le fond s'élève peu à peu (profondeur actuelle 170<sup>m</sup>); de petits lacs s'installent entre les collines de cendres; mais le vent surtout remanie les éléments légers, modifiant incessamment le contour des baies et transportant sur le glacier ou en mer des nuages énormes de cendres fines.

Au point de vue pétrographique, les roches que j'ai recueillies en place, dans les coulées, appartiennent à des types variant depuis les trachy-

andésites jusqu'aux labradorites basiques.

Les trachy-andésites se présentent sous deux aspects: un type pierreux, gris bleu, pauvre en phénocristaux; l'autre, plus vitreux, gris noir, à phénocristaux nets, orientés; ces phénocristaux appartiennent à un feldspath moins basique que l'andésine; on rencontre quelques cristaux d'augite et de nombreuses ponctuations de magnétite dans un verre semé de cristallites d'oligoclase, d'orthose et d'augite. L'analyse indique 15 à 16 pour 100 de silice libre; ces deux types ne diffèrent que par des détails et se trouvent à la limite des deux groupes I.4.1.4 et I.5.2.4.

Les andésites, dont le facies est le même que pour le type noir précédent, n'en différent au point de vue chimique que par moins de silice, plus d'alumine et de chaux, en outre la proportion de potasse est moindre alors que la quantité de soude est la même; il en résulte que la roche appartient au groupe II.5.2.5.

Les labradorites sont des roches gris de fer, compactes, pauvres en phénocristaux, dont la pâte est formée de microlites de labrador en baguettes à bords irréguliers, de grains de pyroxène, avec de la magnétite en abondance. Certains échantillons se distinguent par de grands microlites feldspathiques, avec de l'augite et du péridot.

J'ai rencontré de nombreux blocs de basalte doléritique, à grands éléments, avec cavités miarolitiques dans lesquelles pointent des cristaux de feldspath, ce sont peut-être des enclaves homœogènes des labradorites;

je ne les ai jamais trouvées en place.

Les tufs sont en majeure partie de couleur jaune, plus rarement gris; ils sont disposés en grandes masses avec lits horizontaux de lapillis; les éléments sont nettement vitreux mais renferment cependant pas mal de microlites de feldspath et d'augite. La présence de microlites d'olivine dans ce verre entièrement dépourvu de magnétite rapproche ces tufs de ceux de l'Etna où M. A. Lacroix a signalé ce double caractère. Ces lapillis

sont constitués par des types en général assez basiques, mais il existe aussi des matériaux de projection correspondant au type le plus acide sous forme de ponces trouvées en petit nombre.

PHYSIOLOGIE. — Variations de la ration alimentaire et du poids du corps sous l'action du rayonnement solaire dans les diverses saisons. Nutrition par la chaleur. Note de M. Miramond de Laroquette, présentée par M. A. Laveran.

Des cobayes ont été, pendant l'année 1913, mis en observation dans des cages vitrées sur une terrasse d'Alger; ils ont reçu chacun une ration fixe journalière de 100g de vert qui a toujours été consommée et une ration d'avoine variable d'un jour à l'autre au gré de chaque animal. A cet effet était placé, dans chaque cage, un récipient contenant une quantité connue d'avoine où l'animal puisait librement; le reliquat pesé indiquait la quantité journellement consommée. Les cobayes ont été eux-mêmes pesés, d'abord tous les jours, puis tous les quatre jours.

Les chiffres relevés pour trois cobayes dont l'observation a été régulièrement prise de décembre 1912 à décembre 1913 montrent que les quantités d'avoine librement consommées, donc l'appétit et par suite la ration alimentaire, ont suivi une courbe inverse de celle de l'intensité et de la durée du rayonnement solaire. Il y a eu des variations individuelles plus ou moins importantes d'un jour à l'autre, mais les moyennes établies par quinzaines, par mois, par saisons, montrent pour tous les cobayes la régularité de ce rapport inverse entre la ration alimentaire et la tempéture extérieure : déduction faite des variations de poids, et abstraction faite du vert qui n'a jamais varié, j'ai calculé que la ration moyenne d'entretien a été, en hiver (température moyenne 15°), de 45 d'avoine pour 1005 d'animal, de 35 pour 100 au printemps et en automne (température moyenne 22°) et de 25 pour 100 en été (température moyenne 30°).

Le poids du corps a suivi, chez tous les cobayes, une courbe de même sens que la température en hiver, au printemps et en automne; mais, pendant l'été, ce rapport s'est inversé. Le poids a diminué à partir de juin, quand la température moyenne a dépassé 27° Il a repris en octobre, quand est revenue cette même température de 27°, qui paraît correspondre à un optimum.

Il est remarquable que l'augmentation de poids a été continue de février à juin, malgré l'importante diminution de la ration d'avoine, qui est descendue de 4,2 pour 100 à 2,7 pour 100; il semble que la progression de la température et de la lumière ait compensé la diminution de la ration. De même, en automne, le poids du corps a diminué avec la température malgré l'augmentation notable de la ration. Enfin, pendant l'été, la diminution des poids ne paraît pas proportionnelle à la réduction de

l'avoine consommée, qui est tombée à 1,6 pour 100, d'autant qu'il faut tenir compte, dans la déperdition de poids, de ce que la ration de vert n'a pas varié, alors que l'évaporation des tissus atteignait dans la saison chaude un coefficient très élevé.

Il est aussi remarquable que, dans la superposition des courbes, les cotes des trois éléments de l'expérience sont le plus rapprochées en mai et novembre, et le plus éloignées dans la période du 20 août au 10 septembre, pendant laquelle ont été observées cette année, à Alger, les plus fortes chaleurs (température moyenne 34°).

Ces faits démontrent que, comme les végétaux et comme les animaux hétérothermes, mais dans de moindres proportions et de manière différente, les animaux homéothermes subissent des fluctuations correspondant aux saisons et aux variations de la température extérieure. On trouve aussi dans ces faits une démonstration de la notion théorique de nutrition par la chaleur, d'absorption et d'utilisation, par les animaux comme par les plantes, de l'énergie rayonnante du soleil. Cette notion d'absorption du rayonnement solaire (et non pas seulement de moindre déperdition de la chaleur'animale) que j'ai précédemment émise (1) pour expliquer certaines actions des bains de lumière, correspond à de nombreuses observations biologiques, notamment à l'alimentation étonnamment réduite de certains indigènes du Sud algérien qui, passant leurs journées étendus demi-nus au soleil, se nourrissent avec seulement 2006 ou 3006 de farine ou de dattes, soit environ 1200 à 1500 calories, au lieu des 3000 calories de la ration normale moyenne d'Europe. Elle répond aux observations de Lapicque et de Eykmann qui, en Abyssinie et à Java, ont trouvé la ration des indigènes réduite à 1160 et 1240 calories par mètre carré de tégument, au lieu de 1400 calories, ration normale par mètre carré dans les pays tempéres. Elle répond encore à ce fait, signalé par M. Binet, que les jeunes mystiques ont été surtout pratiqués et n'ont atteint leur durée et leur rigueur maxima que dans les pays chauds, aux Indes et en Egypte.

Elle explique ce fait de récente actualité que les hommes de race noire, habitués à vivre au soleil demi-nus et dont la peau pigmentée est accoutumée à absorber le maximum de rayonnement, ne peuvent sans grande mortalité être transportés dans les pays froids, même avec la précaution de vêtements chauds et de nourriture plus abondante. Cette notion enfin s'est trouvée, par analogie, confirmée par les expériences de M. Bergonié sur l'absorption et l'utilisation dans les tissus de la chaleur des courants de haute fréquence.

<sup>(1)</sup> Ass. fr. pour l'Avancement des Sciences. Nimes, août 1912. — Soc. fr. d'Électrothérapie, février 1913.

Il semble donc démontré, et c'est un fait intéressant à divers points de vue, qu'une exposition journalière, intensive et prolongée au soleil, ou même aux foyers artificiels, fournit aux tissus une quantité d'énergie directement absorbée qui permet de réduire la ration alimentaire et secondairement, dans quelques cas, d'obtenir une certaine réduction de la masse du corps.

Appliquées à l'hygiène, ces données font envisager l'utilité de régimes différents en hiver et en été, de régimes de pays froids et de régimes de pays chauds, comme il y a des régimes de travail et des régimes de repos; les premiers plus riches en aliments pour fournir plus de calories, les seconds plus riches en eau pour lutter contre la déshydratation plus forte des tissus par les hautes températures. C'est d'ailleurs ce que réalisent d'instinct beaucoup d'hommes et d'animaux.

De même, au point de vue thérapeutique, on conçoit l'utilité des cures de repos au soleil avec réduction de régime, comme celles habituellement pratiquées par les indigènes d'Algérie dans la période du Ramadan. Ces cures végétales, qui peuvent être ainsi appelées parce que proches du régime normal de la plante, constituent simplement une héliothérapie chaude avec demi-diète, très différente cependant de l'héliothérapie froide avec suralimentation appliquée dans les sanatoria de montagne; elles paraissent devoir être surtout indiquées dans les maladies de la nutrition, notamment dans la goutte et l'obésité.

PHYSIOLOGIE. — Culture des ganglions spinaux dans du plasma hétérogène. Note de MM. G. Marinesco et J. Minea, présentée par M. A. Laveran.

Nos recherches antérieures ont montré que des fragments de ganglions spinaux placés dans du plasma du même animal ou d'un autre de la même espèce, préparé suivant le procédé de Burrow-Carrel, se comportent d'une façon analogue aux ganglions greffés dans l'organisme vivant. En effet, les cellules siégeant à la périphérie du fragment de ganglion réagissent par la dissolution du soi-disant corpuscule de Nissl, par la turgescence du corps cellulaire et la dislocation du noyau. D'autre part, il se forme des ramifications nouvelles provenant, soit du corps cellulaire de certaines cellules, soit de l'axone ou même du cylindraxe, constituant des plexus péricellulaires ou des plexus périaxonaux, analogues à ceux que l'on voit dans les greffes. Il n'était pas sans intérêt de connaître les modifications réactionnelles qui

ont lieu lorsque les morceaux de ganglion sont conservés, non pas dans le plasma de la même espèce animale, mais dans du plasma d'une espèce différente; c'est ce que nous avons tâché de réaliser et nous communiquons le résultat de ces expériences.

Nous avons prélevé notre matériel de culture sur les ganglions de chien et de chat jeunes, et parfois sur le chat adulte. Les fragments ont été cultivés en général dans du plasma de lapin, et l'examen a été pratiqué : 43, 50, 60 heures; 3, 5, 6,  $7\frac{1}{2}$ , 8, 9 et 10 jours après. Nous avons utilisé pour nos recherches la méthode de coloration de Nissl, l'imprégnation à l'argent de Cajal et la méthode de coloration vitale au rougalite ou bien au rouge neutre + bleu de méthylène. Même au bout de 24 heures, les cellules des fragments cultivés dans du plasma hétérogène offrent des signes de vie manifestée qui ne diffèrent pas sensiblement de ceux que l'on constate dans les cellules du fragment cultivé dans le plasma autogène. C'est ainsi que, dans la zone périphérique, on voit une couche de cellules survivantes avec dislocation du noyau, absence des grumeaux de Nissl dans le centre de la cellule, laquelle offre une certaine turgescence.

Mais, au bout de 50 heures, il apparaît certaines dissérences dans le mode de réaction des cellules cultivées dans le plasma hétérogène qui s'accusent de plus en plus les jours suivants et sont manifestes surtout après 5 jours. Ces différences consistent dans une diminution progressive du volume de la cellule cultivée dans un milieu hétérogène, et nous avons en vue surtout les cellules de ganglion de chat cultivées dans du plasma de lapin. Ces cellules en réaction apparaissent en quelque sorte comme rétractées; elles ne sont pas globuleuses comme les cellules du ganglion de lapin cultivées dans du plasma de la même espèce. D'autre part, elles sont colorées d'une façon plus intensive par la méthode de Nissl. Les corpuscules de cet auteur sont mieux indiqués dans quelques cellules de la culture en milieu hétérogène, le nucléole se colore également d'une façon plus intensive. L'atrophie des cellules conduit à la disparition d'un certain nombre d'entre elles et à l'apparition de nodules résiduels qui sont plus abondants dans les fragments de ganglion de chat cultivés dans du plasma de lapin. Mais les phénomènes de réaction ne se limitent pasiciaux cellules cultivées dans du plasma hétérogène et l'on peut assister aussi à la formation de fibres nerveuses ayant pour point de départ le corps cellulaire autour duquel elles forment parfois un plexus très abondant, ou bien l'axone ou encore le cylindraxe. Quelques fibres nerveuses forment des plexus autour des nodules résiduels ou bien sortent des fragments de ganglion et traversent le plasma hétérogène pour aller finir à une distance plus ou moins éloignée du ganglion. Parfois, des fibres de nouvelle formation circulent à la surface du fragment de ganglion sans traverser le plasma. Nous avons obtenu, à l'aide de la coloration vitale, de très belles images de ces fibres nouvellement formées.

En résumé, les cellules des fragments de ganglion de chat ou de chien, cultivés dans du plasma de lapin, parcourent tout le cycle des phénomènes qui caractérisent la vie manifestée des cellules greffées dans l'organisme vivant, soit cultivées en dehors de l'organisme dans du plasma du même animal. Ce qui caractérise les modifications morphologiques qui se

déroulent dans les ganglions cultivés dans du plasma hétérogène et dans du plasma autogène, c'est surtout des différences d'ordre quantitatif et non pas qualitatif.

En effet, la croissance des cellules conjonctives est moins active dans les ganglions cultivés dans le milieu hétérogène et la réaction des cellules nerveuses est moins intense; ces dernières attirent moins d'eau, ce qui indiquerait que la pression osmotique est changée comme d'ailleurs l'est la tension de surface, ce qui nous explique la diminution des phénomènes de néoformation des cellules nerveuses cultivées dans du plasma hétérogène.

Il est évident que ces expériences mettent en discussion le problème de la nutrition des cellules hautement différenciées, comme le sont les cellules nerveuses, et la théorie de la différence biochimique des espèces cellulaires. Pour expliquer le phénomène de la vie manifestée que nous avons constatée dans les cellules des ganglions spinaux cultivés dans du plasma hétérogène, il faut admettre que dans ces ganglions il y a des éléments en état de digérer des albumines étrangères par l'absorption, démolition, reconstitution et assimilation de ces substances.

Elles prouvent, d'autre part, que la cellule nerveuse est capable de phénomènes de reconstitution et d'assimilation qui lui permettent de conserver sa structure biochimique et de transformer les albuminoïdes étrangères en matière spécifique, nécessaire pour la conservation de sa structure moléculaire.

PHYSIOLOGIE PATHOLOGIQUE. — Sur le stigmate de l'hypertension artérielle.

Note de M. A. Moutier, présentée par M. A. Dastre.

Dans une série de Notes successives, j'ai établi:

- a. Qu'on pouvait à l'aide de la d'Arsonvalisation, sous la forme d'autoconduction, faire disparaître l'hypertension (') artérielle et ramener la tension artérielle à la normale;
- b. Que la tension artérielle restait normale, tant qu'il ne survenait pas de nouvelles causes d'hypertension (2) et que la tension pouvait ainsi, sans nouvelle intervention, rester normale chez ces sujets que nous appelons

<sup>(1)</sup> J'attribue bien entendu à ces termes: tension, hypertension, hypotension, la même signification que dans mes Notes antérieures (Comptes rendus, t. 154, 1912, p. 1831).

<sup>(2)</sup> VIIIe Congrès français de Médecine, Liége, 1905.

« hypertendus-détendus », pendant de longues années, plus de 10 ans, dirai-je maintenant.

Tous ces résultats ont été confirmés par divers observateurs et notamment par M. Doumer. On pouvait donc penser qu'un hypertendu, dont on avait fait disparaître l'hypertension, pouvait être considéré comme étant ramené par cela même à l'état normal, dans le cas où des lésions ne seraient pas survenues chez lui du fait de son hypertension antérieure.

Mais, d'autre part, j'ai montré expérimentalement qu'il était très facile, chez les «hypertendus-détendus» dont nous parlons et chez les hypotendus, de faire remonter la tension artérielle et de la ramener à son état antérieur. Ces derniers faits m'avaient déjà permis de tirer certaines conclusions au point de vue de la mensuration de la tension artérielle (Comptes rendus, t. 154, 1912, p. 539) et ils m'avaient permis également de pouvoir diagnostiquer l'existence antérieure d'une hypertension actuellement disparue (Comptes rendus, t. 150, 1910, p. 1138). Or, de nouvelles constatations cliniques m'ont montré que ce phénomène avait aussi une importance très grande pour d'autres raisons. Il m'a semblé alors utile de faire de nouvelles recherches à ce sujet, et ce sont les résultats de ces recherches ainsi que leurs conséquences qui font l'objet de la présente Note.

Première expérience. — Si l'on considère :

a. Un sujet normal ayant une tension radiale normale et n'ayant jamais eu antérieurement d'hypertension;

b. Un sujet anormal ayant de l'hypertension généralisée et étant actuellement à son maximum d'hypertension.

Dans les deux cas, on constate que les moyens locaux employés jusqu'ici (courants intermittents, massage, frottement, etc.) ne peuvent faire varier la tension radiale.

Deuxième expérience. — Si l'on considère un sujet hypotendu (antérieurement normal, et actuellement détendu (normal-détendu) ou bien un sujet antérieurement hypertendu et actuellement détendu par un procédé quelconque (cage d'autoconduction), c'est-à-dire hypertendu-détendu, on constate qu'une excitation locale dans le domaine de la radiale ramène instantanément l'état antérieur, et que : (a) chez le sujet normal détendu de tout à l'heure, la tension revient à la normale, tandis que (b) chez le sujet hypertendu-détendu, il y a retour à l'hypertension antérieure ou à une valeur très voisine.

Nature de l'excitation. — De quelle nature est l'excitation locale, capable de ces effets? Il semble que toute excitation locale soit capable de mettre le phénomène en évidence. Je l'ai provoqué, par exemple, au moyen d'une excitation électrique ou par une excitation mécanique. Un simple frottement par le doigt le long de l'artère suffit; la pression digitale seule ne produit pas le phénomène, mais celui-ci se pro-

duira si la pression digitale est accompagnée d'un léger frottement. Et même, chez certains hypertendus-détendus, un simple frôlement, un chatouillement de la région suffit. Cette facilité à produire l'effet de retour peut s'atténuer avec le temps; mais alors l'effet se produira si l'on a recours à une friction plus énergique.

Durée de l'effet de retour. — Dans mes expériences, ce retour de la tension à l'état antérieur dure autant que dure l'excitation et disparaît quelques secondes après que celle-ci a cessé, après quoi la tension radiale revient à l'état qui précédait l'excitation.

Grandeur du phénomène. — La grandeur du phénomène peut, dans certains cas, être très notable. C'est ainsi que j'ai observé un sujet ayant eu antérieurement une tension radiale de 25, qui était tombée à 8; celle-ci, sous l'influence d'un frottement de la région, est revenue à 24.

Persistance du phénomène. — Cette susceptibilité de l'artère semble persister indéfiniment.

a. Je l'ai observée, sans exception, chez tout normal-détendu n'ayant pas eu précédemment d'hypertension radiale; b. Chez l'hypertendu-détendu, il en a été de même jusqu'ici. J'ai observé le fait chez des sujets dont la tension radiale avait été ramenée à la normale depuis plus de 10 ans.

Conclusion des expériences précédentes. — Les vaisseaux qui, pendant un certain temps, ont eu une tension normale ou au-dessus de la normale, conservent la faculté de revenir très facilement à ces états d'une façon temporaire lorsqu'on les en aura écartés en abaissant la tension par un moyen quelconque.

Ces expériences ont des conséquences importantes au point de vue du pronostic de l'hypertension artérielle. Car le phénomène n'est pas propre à l'artère radiale seulement; j'ai pu constater son existence sur d'autres artères également accessibles, comme la temporale; et il se produit vraisemblablement de la même façon sur toute artère qui aura été hypertendue. Il appartiendrait au système artériel tout entier, sous l'influence de certaines excitations, si le sujet a été atteint auparavant d'hypertension artérielle généralisée.

Ceci explique que certains « hypertendus-détendus », dont la tension reste normale depuis de longues années, peuvent, sous une influence quelquefois très légère et très passagère, voir surgir chez eux des accidents graves, comme s'ils étaient restés hypertendus.

Il résulte de ces faits que : l'hypertendu, ramené à la normale, n'est jamais rétabli pour cela ad integrum, et qu'il conservera un stigmate de son état ancien. Ce stigmate (effet de retour) constitue une tare indélébile; il sera d'autant plus marqué que l'hypertension aura été plus grande.

L'hypertendu-détendu devra donc toujours éviter avec soin toute cause pouvant déterminer un retour, même passager, de son hypertension antérieure.

ZOOLOGIE. — Sur le sang du Mammouth. Note de MM. JEAN GAUTRELET et HENRI NEUVILLE, présentée par M. Edmond Perrier.

Nous nous proposons, dans cette Note, d'exposer brièvement les expériences que nous avons pu faire, grâce à M. le professeur Boule, sur le sang du Mammouth récemment offert par le comte Stenbock-Fermor au Laboratoire de Paléontologie du Muséum.

Ce sang, à l'état où il existe encore dans ce qui reste des vaisseaux, se présente comme une masse grossièrement pulvérulente, rappelant quelque peu, à première vue, par la forme et la couleur de ses particules, un amas de cristaux de permanganate de potasse. Examinée au microscope ou sous une forte loupe, cette masse se montre formée d'éléments irréguliers, généralement anguleux, d'une couleur sombre, terreuse, plus claire, translucide même et d'un rose jaunâtre, dans les parties minces. Les dimensions de ces éléments varient d'un peu plus de 1<sup>mm</sup> à quelques μ. On se trouve évidemment en présence d'un coagulum sanguin desséché, finement et irrégulièrement divisé, et coloré par des produits de transformation de l'hémoglobine comme le montrent quelques-unes des réactions suivantes.

Cette masse sanguine pulvérulente, dont nous avons pu recueillir 2<sup>cm²</sup> à 3<sup>cm³</sup> dans une veine saphène, n'est dissoute ni par l'eau, ni par les alcools, ni par l'éther, ni par les essences communément employées en Histologie (cèdre, bergamote, lavande, romarin, térébenthine), ni par certains autres réactifs d'emploi à peu près équivalents (chloroforme, huile d'aniline, xylol, carboxylol). Non seulement aucun de ces réactifs ne dissout la masse mais aucun ne l'éclaircit même d'une manière vraiment sensible; on peut ainsi déshydrater ses particules et les monter dans le baume pour les observer plus commodément.

La solution physiologique est sans action manifeste.

Les alcalis et les acides se montrent plus actifs.

La potasse caustique, en solution à 1 pour 100, éclaircit et attaque la matière sanguine sans cependant la dissoudre entièrement. Après quelques minutes d'action, cette solution se teinte d'un rose très léger. Avec 30 pour 100 du même alcali, l'attaque est plus complète et plus rapide, sans aboutir encore à la dissolution complète de la masse, qui devient d'un rouge vif.

L'acide acétique, à chaud, éclaircit également les particules sanguines, qui deviennent moins brunes et même assez franchement rouges; l'acide prend en même temps une coloration d'un rose jaunâtre pâle. L'acide azotique, à froid, prend une très légère coloration jaune paille. L'alcool chlorhydrique (HCl: 5; alcool 90°: 15) éclaircit d'abord très faiblement les mêmes particules et prend, après plusieurs heures, une très légère teinte rosée; après plusieurs jours, la poudre sanguine est presque totalement décolorée.

L'acide sulfurique exerce une action beaucoup plus manifeste et dont le résultat est beaucoup plus intéressant. En traitant la masse sanguine par de l'acide sulfurique concentré étendu de son volume d'eau, il se produit immédiatement une attaque des particules, avec éclaircissement et apparition d'une couleur rouge transparente; des traînées rutilantes rayonnent autour de ces particules, surtout après trituration, et finissent par teinter toute la liqueur. Au bout de 24 heures à peine, celle-ci a pris une teinte vineuse assez claire et les éléments sanguins sont dissous ou tout au moins transformés en grains beaucoup plus menus. Finalement la couleur rouge devient moins franche et vire au brun. Si l'on étend cette solution de son volume d'eau, la masse sanguine se précipite sous forme d'une matière pâteuse se réunissant à la surface du liquide et s'attachant aux parois du vase. L'examen au spectroscope de cette solution sulfurique montre nettement le spectre de l'hématoporphyrine, qui a pu être photographié.

L'hémochromogène peut également s'obtenir en partant de la même masse; en additionnant celle-ci d'une solution de potasse à 1 pour 100, puis en chauffant avec quelques gouttes d'ammoniaque et en ajoutant, après refroidissement, quelques cristaux d'hydrosulfite de sodium, on en peut observer l'apparition et caractériser le pigment par son spectre et sa coloration.

La réaction de Van Deen s'obtient facilement en partant de la masse sanguine telle qu'elle existe dans les vaisseaux : quelques parcelles de cette masse, triturées avec deux gouttes de teinture de gaïac et deux gouttes d'eau oxygénée, donnent une belle coloration bleue passant au jaune sous l'action de l'acide chlorhydrique.

Le magma formant le substratum des pigments observés est de nature albuminoïde. La réaction d'Adamkiewiecz, en particulier, effectuée en portant à l'ébullition des traces de sang additionnées de 1ºm² d'acide sulfurique, 2ºm² d'acide acétique et une goutte de formol à 1 pour 100, donne effectivement une coloration jaune madère.

Nous avons vainement cherché à obtenir de l'hémine sous la forme habituelle des cristaux de Teichmann. Soit que nous partions de la matière sanguine elle-même, soit que nous la traitions au préalable par l'un des réactifs, énumérés ci-dessus, qui paraissent l'attaquer, et quel que soit enfin le procédé mis en œuvre, nous n'avons toujours obtenu que des cristaux solubles dans l'eau, foncièrement différents, par conséquent, des cristaux d'hémine. Les auteurs russes qui ont étudié le magma sanguin, analogue au nôtre d'après leur description, du Mammouth de la Berezowka, ont cru obtenir ces derniers cristaux, qu'ils ont même représentés; mais l'examen des méthodes employées, non plus que celui des figures, ne saurait modifier notre opinion sur l'impossibilité d'obtenir de l'hémine avec un tel matériel. Rappelons d'ailleurs, par comparaison, que Kobert n'a également eu que des résultats négatifs dans les tentatives d'obtention de la réaction de Teichmann qu'il a faites sur le sang de quatre momies.

Il était indiqué de rechercher les pigments biliaires parmi les produits de transformations naturels de l'hémoglobine que nous pouvions nous attendre

à trouver ici. Cette recherche a été négative.

En résumé, il semble que le sang de Mammouth, à l'état où l'on peut l'observer actuellement, présente, fixe sur un coagulum de nature albuminoïde, un pigment que les réactions physicochimiques et l'examen spectroscopique des produits de transformation paraissent identifier à l'hématine.

M. René Arnoux adresse une Note intitulée : Sur l'impossibilité du vol humain.

(Renvoi à la Commission d'Aéronautique.)

M. Henri Fournier adresse une réclamation de priorité relative au vol plané et au vol à voile.

(Renvoi à la Commission d'Aéronautique.)

M. Albert Nodon adresse une Note intitulée : Recherches sur une gamme harmonique naturelle.

M. E. de Camas adresse une Note intitulée: Les poids atomiques déduits de la théorie électromagnétique. Classification des corps simples.

(Renvoi à l'examen de M. Le Chatelier.)

M. R. Robinson adresse une Note intitulée: La toxinolepsie provoquée par quelques substances chimiques ou albumines organiques au cours du microbisme latent.

(Renvoi à la Section de Médecine et de Chirurgie.)

M. Boronis adresse une Note relative au Spiritisme.

(Renvoi à l'examen de M. Dastre.)

La séance est levée à 4 heures.

G. D.

## ACADÉMIE DES SCIENCES.

#### SÉANCE DU LUNDI 2 MARS 1914.

PRÉSIDENCE DE M. P. APPELL.

#### MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CRISTALLOGRAPHIE. — Sur le polymorphisme du camphre.

Note de M. Fred Wallerant.

Les cristaux de camphre, qu'une dissolution alcoolique laisse déposer à la température ordinaire, sont rhomboédriques, quasi-cubiques; leur paramètre est égal à 1,2636 et ils se maclent sous l'influence d'actions mécaniques suivant les trois faces d'un rhomboèdre. Mais si l'on fait cristalliser le camphre par fusion, on constate qu'il affecte quatre états différents, qu'il est au moins quadrimorphe.

Si, en effet, on fait fondre un grain de camphre entre deux lamelles de verre, on constate qu'en se solidifiant il devient cubique; puis la température baissant, les cristaux cubiques se transforment en cristaux rhomboédriques; la température de transformation est 97°. Les cristaux ternaires sont peu biréfringents, ont trois clivages à peu près rectangulaires et se maclent mécaniquement suivant les trois faces d'un rhomboèdre. On pourrait donc croire que ces cristaux sont identiques à ceux qu'on obtient par cristallisation d'une solution alcoolique. Il n'en est rien.

En effet, si l'on observe un de ces grands cristaux, on voit naître, surtout sur ses bords, de petits cristaux qui, peu à peu, grandissent et l'envahissent tout entier. Ces nouveaux cristaux ressemblent tellement au cristal primitif par tous leurs caractères, et en particulier par leur réfringence et leur biréfringence, qu'on ne pourrait les en distinguer si l'on ne les avait vus naître et s'accroître.

La vitesse de transformation est très faible et augmente quand la tempé-

rature s'élève. La transformation inverse n'a jamais lieu, à aucune température : aussi devons-nous considérer les nouveaux cristaux comme la forme stable, tandis que les cristaux primitifs appartiennent à une forme instable à toutes les températures.

Ces derniers prennent naissance, grâce à la surfusion cristalline qui se produit toujours lors de la transformation des cristaux cubiques. On constate en effet que, quand la température décroît, cette transformation se produit vers 90° au lieu de 97°.

Enfin, ces cristaux rhomboédriques, refroidis à -28°, se transforment à nouveau en cristaux très biréfringents également rhomboédriques.

Il est à remarquer que du camphre racémique artificiel, qui m'a été remis par Wyrouboff, devient cubique à 94°, probablement par suite de la présence d'impuretés; de plus, en le refroidissant à — 28° et même un peu plus bas, il ne m'a pas été possible de le transformer en cristaux très biréfringents. Il est vrai qu'il ne m'a pas été possible de le refroidir dans l'air liquide, car les laboratoires de la Sorbonne sont si mal outillés qu'ils ne possèdent même pas un de ces appareils à liquéfier l'air qu'on trouve dans les Universités les moins importantes de l'étranger.

# PHYSIQUE DU GLOBE. — Hélium des grisous et radioactivité des houilles. Note de MM. Charles Moureu et Adolphe Lepape.

I. Nos recherches antérieures sur les gaz rares des grisous (') ont établi, entre autres résultats nouveaux, la présence, dans ces mélanges gazeux naturels, de proportions relativement importantes d'hélium. Si l'on connaît les teneurs en hélium et les débits gazeux totaux, il est facile de calculer les débits en hélium.

Voici, pour deux de nos grisous, quelques renseignements intéressants:

1º Le soufflard d'Anzin qui a fourni le grisou de cette mine précédemment étudié par nous, après avoir présenté pendant douze ans un dégagement régulier (nous en ignorons la valeur), ne débitait plus, le 6 juin 1910, date de la prise d'essai, que 5<sup>m²</sup>, 75 par jour; aujourd'hui, il est épuisé.

En outre, M. Courtinat nous a indiqué qu'il se dégage en moyenne, des

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 153, tg11, p. 847 et 1043.

mines d'Anzin, 30 000<sup>m</sup> de grisou pur par jour. En supposant à ce gaz, pour fixer les idées, une composition moyenne constante analogue à celle de l'échantillon que nous avons analysé (0,04 d'hélium pour 100 du grisou brut), on trouve que le débit en hélium est de 12<sup>m</sup> par jour (soit 4380<sup>m</sup> par an).

2º M. A. Guntz nous a fait connaître que le soufflard de Frankenholz, en activité depuis 7 ans, débite 7200<sup>m³</sup> de grisou par jour, et que la quantité totale de grisou qui se dégage chaque jour de la mine est de 37000<sup>m³</sup>; en faisant, à propos de ce grisou (0,027 d'hélium pour 100 du grisou brut), la même hypothèse que pour celui d'Anzin, on calcule que le débit quotidien de la mine de Frankenholz, en hélium, doit être de 10<sup>m³</sup> (soit 3650<sup>m³</sup> par an (¹).

On voit que ces débits sont énormes, et qu'ils surpassent de beaucoup ceux que nous avons rencontrés dans les sources thermales les plus riches (Santenay, 18<sup>m³</sup> par an; Néris, 34<sup>m³</sup> par an) (²).

II. Étant donnée l'étroite parenté de l'hélium avec les corps radioactifs, il était naturel, en vue d'obtenir des indications sur l'origine de l'hélium des grisous, d'étudier tout d'abord la radioactivité de ces mélanges gazeux et du charbon grisouteux d'où ils proviennent. Il nous suffisait d'ailleurs, vu le but poursuivi, de connaître simplement l'ordre de grandeur des proportions de matières radioactives. Nous nous sommes donc bornés à une étude sommaire, à savoir, la recherche de l'émanation du radium dans les grisous, et celle du radium et du thorium dans des échantillons de houille prélevés au voisinage des soufflards (3).

<sup>(1)</sup> Emérich Czakò, dans sa récente et fort intéressante étude de quelques dégagements gazeux souterrains riches en gaz combustibles (erdgasen), indique, comme débits annuels en hélium: pour le gaz de Kissarmàs (forage n° II), 4380<sup>m³</sup>, et, pour celui de Neuengamme, 25550<sup>m³</sup>. Ces débits sont du même ordre que ceux d'Anzin (4380<sup>m³</sup>) et de Frankenholz (3650<sup>m³</sup>). Le débit de Neuengamme, toutefois, est sensiblement plus élevé; ce dégagement gazeux constitue sans doute la source d'hélium la plus abondante qui soit actuellement connue (Zeit. f. anorg. Chem., t. LXXXII, 1913, p. 264).

<sup>(2)</sup> Rappelons ici l'intérêt que présentent, à un autre point de vue, les dégagements gazeux de certaines sources thermales. Si les débits des sources de Maizières et de Santenay, par exemple, apparaissent relativement faibles (respectivement 1<sup>m³</sup> et 18<sup>m³</sup> par an) devant ceux des grisous, les concentrations en hélium y sont, par contre, très élevées; le gaz spontané brut renferme, à Maizières, près de 6 pour 100, et, à Santenay, 10 pour 100 d'hélium.

<sup>(3)</sup> Nous ne sommes d'ailleurs pas, actuellement, outillés pour la recherche des émanations à destruction rapide (tandis que l'émanation du radium se détruit de

a. La radioactivité du grisou était étudiée au moyen de l'électroscope Chéneveau-Laborde. Dans les conditions de nos experiences, la quantité minima d'émanation du radium que nous pourrions déceler est de l'ordre de 2.10<sup>-11</sup> curie par litre de grisou.

Dans chacun de nos échantillons, la quantité d'émanation s'est trouvée trop faible pour qu'il nous ait été possible de la déterminer; nos grisous ne sont donc pratiquement pas radioactifs.

b. Pour déterminer le radium et le thorium dans la houille, nous nous sommes adressés aux méthodes courantes, basées sur les propriétés de leurs émanations. Les détails de notre technique opératoire devant être publiés dans un autre Recueil, nous nous contenterons d'en indiquer ici les grandes lignes.

Les constituants minéraux de la houille étaient d'abord isolés (par incinération), puis réduits en solution (attaques successives par l'acide chlorhydrique et par l'eau régale, fusion du résidu aux carbonates alcalins, etc.). Cette très longue et très pénible opération effectuée, nous mesurions l'émanation du radium accumulée dans la solution, après que celle-ci avait été conservée en vase clos pendant un temps défini, et nous déduisions de cette mesure la teneur en radium de la houille (').

Enfin, dans la solution, privée d'émanation du radium, nous dosions le thorium par un procédé dont le principe consiste à entraîner dans un électroscope étalonné, au moyen d'un courant d'air de vitesse constante, l'émanation du thorium (qui se produit continuellement au sein d'une solution contenant du thorium) (2).

Nous rassemblons, dans le Tableau suivant, le résultat de nos mesures :

moitié en 3,85 jours, on sait que l'émanation du thorium se détruit de moitié en 54 secondes et celle de l'actinium de moitié en 4 secondes); et, au surplus, il est établi, d'une part, que la radioactivité des gaz souterrains est due surtout à l'émanation du radium, et, d'autre part, que le radium et le thorium (accompagnés des membres de leurs familles) sont, pratiquement, les seuls éléments radioactifs des matériaux solides de l'écorce terrestre.

<sup>(1)</sup> C'est la méthode R.-J. STRUTT (*Proc. Roy. Soc.*, t. A, LXXIII, 1904, p. 191; t. LXXVII, 1906, p. 472, etc.).

<sup>(2)</sup> C'est la méthode de J. Joly (Phil. Mag., 6° série, t. XVII, p. 760 et t. XVIII, p. 140; Congrès international de radiologie et d'électricité, 1911).

M. Szilard nous a en outre donné, à propos de cette méthode, diverses indications utiles. Nous lui en exprimons tous nos remerciements.

Radium et thorium dans la houille (1).

•	Poids	Cendres	Radium (e	n 10 <sup>-12</sup> gr.)	Thorium (en 10-5 gr.)		
Origine.	de houille traitée (en gr.).	pour 100 (en poids) de la houille.	dans 18 de cendres.	dans 18 de houille.	dans 1g de cendres.	dans 18 de houille.	
Liévin	200	46	< 0.5	<0,02	"	α	
Anzin	2000	3,5	<0,5	<0,01	<0,5	<0,01	
Lens	500	. 11	8,8	. 0,97	3	0,33	
Frankenholz.	2000	2	2	0,04	1,5	0,03	
Mons	2000	$_2,3$	<0,5	<0,01	1,2	0,02	

III. Il est donc établi que la houille renferme de minimes proportions de radium et de thorium. Ces proportions peuvent-elles rendre compte des énormes débits d'hélium signalés ci-dessus? Nous donnerons à cet égard, à titre d'exemple, le calcul suivant, relatif au grisou de la mine de Frankenholz:

Cette mine amène au jour, quotidiennement, 10<sup>m³</sup> d'hélium. Pour fixer les idées, nous supposerons que la quantité totale d'hélium qu'elle aura déversée dans l'atmosphère, lorsqu'elle sera épuisée, est équivalente à celle qu'elle fournirait avec le débit actuel, et le gaz ayant partout et toujours la même teneur en hélium (0,027 pour 100), pendant 20 ans, ce qui donnerait le volume de 73 000<sup>m³</sup>. Admettons pour un instant, en outre, que cette quantité d'hélium représente la totalité de celle qui a été produite par les matières radioactives de la houille (dont nous supposerons encore, pour simplifier, que la masse n'a pas diminué) depuis la période carbonifère, que nous ferons remonter, pour prendre un chiffre moyen parmi ceux qui ont été proposés, à 100 millions d'années. Connaissant les teneurs de la houille de Frankenholz en radium (0<sup>g</sup>,04.10<sup>-12</sup> de radium par gramme de houille) et en thorium (0<sup>g</sup>,03.10<sup>-5</sup> de thorium par gramme de houille), ainsi que les lois de production de l'hélium par le radium et le thorium (<sup>2</sup>), on

<sup>(1)</sup> En dehors de nos déterminations, les seules, à notre connaissance, qui aient été faites relativement à la radioactivité des houilles, sont dues à Lloyd et Cunningham, qui, tout dernièrement, ont dosé le radium dans 10 échantillons de houille; la moyenne des teneurs était de 0,166.10<sup>-12</sup> gr. de radium par gramme de houille. Ces résultats, comme on le voit, sont en concordance avec les nôtres.

<sup>(2)</sup> Nous supposons que le radium, dans la houille, est en équilibre radioactif avec tous les termes de sa série. Dans ces conditions, la quantité d'hélium annuellement produite par l'ensemble de la série est de 316mm pour chaque gramme de radium présent.

De même, pour 1 gramme de thorium en équilibre radioactif avec sa série, la production annuelle d'hélium par l'ensemble des termes est 3<sup>mm³</sup>, 1.10<sup>-5</sup>.

trouve qu'il a été produit, depuis 100 millions d'années, 2<sup>mm³</sup>, 2.10<sup>-3</sup> d'hélium par gramme de houille, et que, par conséquent, le poids de houille d'où proviendraient les 73 000<sup>m³</sup> d'hélium serait de 33 milliards de tonnes (soit 22 milliards de mètres cubes; c'est environ mille fois la production annuelle de la France). Mais n'est-il pas probable que l'hélium engendré reste, en grande partie, occlus dans la houille, et qu'une fraction très petite doit seule s'en dégager; en sorte que la masse de houille qui aurait été réellement nécessaire pour que la mine puisse répandre dans l'atmosphère 73 000<sup>m³</sup> d'hélium serait très supérieure à 33 milliards de tonnes (peut-être 100 fois cette quantité, peut-être beaucoup plus encore)? Il semble donc, d'après ces évaluations, qu'il n'y ait qu'une très petite fraction de l'hélium des grisous qui doive être issu des matières radioactives de la houille (¹).

D'un autre côté, il résulte de nos recherches que l'hélium est toujours accompagné, dans les grisous, des quatre autres gaz rares: néon, argon, krypton, xénon. Or, ceux-ci ne sont certainement pas produits par la houille; ils viennent, sans aucun doute, d'ailleurs. Et comme nos travaux antérieurs ont prouvé que les cinq gaz rares se trouvent toujours ensemble dans les mélanges naturels, il est ainsi démontré que les matières radioactives de la houille ne sont pour rien dans la production d'une partie, au moins, de l'hélium des grisous. Nous pensons pouvoir ajouter que cette partie est de beaucoup la plus importante.

On pourrait envisager le même problème en considérant aussi les roches encaissantes, dans la substance desquelles sont également disséminées des matières radioactives. D'après les plus récentes études, les teneurs moyennes des roches sédimentaires sont, pour le radium, 15,5.10<sup>-12</sup> de radium par gramme de roche, et, pour le thorium, 15,16.10<sup>-5</sup> de thorium par gramme de roche (²), soit environ 40 fois les teneurs en radium et en thorium des houilles (³). On voit donc qu'un raisonnement semblable

<sup>(1)</sup> Des données essentielles font défaut pour une discussion plus approfondie de la question. Il serait indispensable de connaître, notamment, la quantité d'hélium qu'un poids déterminé de houille contient effectivement. Dans le même ordre d'idées, la détermination de l'hélium (et aussi des autres gaz rares) dans le gaz d'éclairage ne serait pas sans présenter un réel intérêt au regard de la Physique du Globe. Il est vraisemblable que l'éclairage et le chaussage au gaz et, en général, la combustion de la houille, introduisent des quantités relativement considérables d'hélium dnns l'atmosphère.

<sup>(2)</sup> J. Joly, Phil. Mag. (6), t. XXIV, 1912, p. 694.

<sup>(3)</sup> On a remarqué que, dans les roches, le rapport entre le thorium et le radium paraît présenter une certaine constance; il est généralement voisin de 107. Nous voyons que le rapport se retrouve avec sa même valeur dans les houilles.

au précédent conduirait à des chiffres du même ordre de grandeur et, par conséquent, à une conclusion analogue.

IV. Quoi qu'il en soit, en présence de quantités aussi considérables d'hélium, il est hors de doute qu'il n'y en a qu'une minime fraction qui soit de formation récente, de l'hélium jeune; on peut dire, en toute assurance, que la presque totalité est de l'hélium ancien, de l'hélium fossile, et qu'une partie au moins (sans doute de beaucoup la plus importante) n'est pas issue des matières radioactives de la houille. Comment, par quel mécanisme cet hélium étranger a-t-il pu être amené dans la masse des houilles grisouteuses? Nous nous contenterons, pour aujourd'hui, de poser la question. Elle se présente, en effet, de la même manière pour les autres gaz rares, qui, comme nous savons, font également partie constitutive des grisous. Son ensemble fera l'objet d'une prochaine Communication.

ÉLECTRICITÉ. — Sur la production et l'effet des harmoniques supérieurs dans les transports d'énergie à haute tension. Note de M. André Blondel.

Dans une précédente Note (¹), j'ai exposé, à propos d'une Communication de M. Swyngedauw (²), que les transformateurs modernes à fer très saturé, quand ils sont reliés à un alternateur donnant une force électromotrice parfaitement sinusoïdale, créent non seulement des forces électromotrices harmoniques d'indice 3 ou multiple de 3, mais encore des harmoniques d'indices différents et particulièrement l'harmonique d'indice 5; par exemple, la figure 4 montre une courbe d'intensité de courant obtenir dans un bobinage primaire du transformateur auquel j'ai fait allusion, monté en triangle et alimenté par un turbo-alternateur de force électromotrice sensiblement sinusoïdale; les harmoniques 3 et 5 du courant ont sensiblement les valeurs relatives 18 et 22 pour 100 par rapport à l'intensité de l'harmonique fondamental. L'harmonique 5 est donc très important.

Les forces électromotrices que décèlent ces courants (les courants harmoniques 3 et 5 étouffent très sensiblement les forces électromotrices harmoniques 3 et 5) sont à peu près du même ordre. D'une manière générale, on

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 114, séance du 16 février 1914, p. 453.

<sup>(2)</sup> R. Swyngedauw, Sur les harmoniques 3 des transformateurs (Comptes rendus séance du 16 février 1914, p. 484).

peut admettre qu'un transformateur excité par une force électromotrice efficace  $E_4$ , de pulsation  $\Omega$ , produit, par le fait même, des forces électromotrices harmoniques parasites :

$$E_3 = f_3(E_1), E_5 = f_5(E_1), E_n = f_n(E_1),$$

les f étant des fonctions numériques qui dépendent des propriétés (saturation et hystérésis) du fer employé dans le transformateur.

D'autre part, les alternateurs produisent souvent dans leur force électromotrice un important harmonique 5, provenant, soit des encoches lorsqu'on met seulement six encoches par champ (disposition qui produit alors en même temps un harmonique 7), soit de la forme des pièces polaires lorsqu'on emploie des inducteurs à pôles séparés.

Par exemple, j'ai eu occasion, il y a huit ans, de faire relever au moyen de l'oscillographe, par mon ancien assistant M. l'ingénieur Ragonot, les courbes de force électromotrice et des courants d'un alternateur à six encoches par champ et ces courbes ont mis en évidence dans la force électromotrice E (fig. 1) un harmonique 5 fort important dont l'amplitude représente 10 pour 100 de l'harmonique fondamental. L'effet de cet harmonique sur une ligne aérienne de 75km était tellement fort, lorsque le secondaire du transformateur à l'extrémité de la ligne était ouvert, que l'harmonique fondamental du courant au départ (fig. 2) disparaissait presque en comparaison de l'amplitude énorme prise par l'harmonique 5. On voit ici qu'une ligne industrielle, bien trop courte pour se mettre en résonance sur l'harmonique fondamental, peut présenter une capacité de l'ordre de grandeur convenable pour s'approcher de la résonance à une fréquence 5 fois plus forte et l'on en déduit l'intérêt que présente, dans les installations du transport d'énergie, l'harmonique 5 (et éventuellement l'harmonique 7). La figure 3, qui indique la tension (') aux bornes du circuit secondaire ouvert du transformateur d'arrivée, montre qu'il ne faut pas compter trop sur les causes d'amortissements souvent invoquées (courants de Foucault, hystérésis magnétique et diélectrique, résistance, etc.), pour prévenir la production des surtensions tant que le réseau n'est pas en charge.

Je me propose donc, dans ce qui suit, d'indiquer comment on peut chercher les conditions de résonance sur l'harmonique 5, et plus généralement

<sup>(1)</sup> On notera la déformation produite au sommet des alternances par la saturation du fer du transformateur.

un harmonique de rang n quelconque (') d'un alternateur alimentant, par

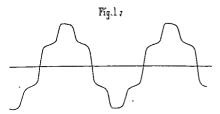


Fig. 1. — Force électromotrice à circuit ouvert de l'alternateur.

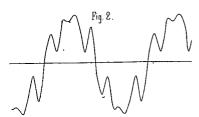


Fig. 2. - Tension (E) et courant (I) débité sur la ligne à vide.

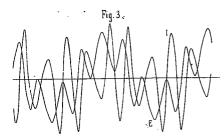


Fig. 3. - Tension secondaire aux bornes du transformateur d'arrivée.

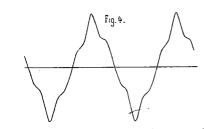


Fig. 4. - Courant dans un transformateur à vide.

l'intermédiaire d'un transformateur élévateur, une ligne ouverte à son extrémité libre.

<sup>(1)</sup> Il est à remarquer que les harmoniques 5, 7, etc., dans les alternateurs à courants triphasés présentent elles-mêmes le caractère d'un système triphasé, car on voit facilement, par exemple, que  $\frac{5}{3} = 1 + \frac{2}{3}$ , et  $5 \times \frac{2}{3} = 3 + \frac{1}{3}$ ; les harmoniques 5 dans les

Soient  $\omega$  la vitesse de pulsation de l'harmonique ( $\omega = n\Omega$ , en appelant  $\Omega$  la vitesse de pulsation de l'harmonique fondamental); j le symbole imaginaire,  $j = \sqrt{-1}$ .

Soient:  $r_a$ ,  $l_a$  les constantes (résistance globale, pertes comprises et self-induction) de l'alternateur;  $r_i$ , l celles de la ligne et C sa capacité totale;  $r_i$ ,  $l_i$  les constantes analogues du circuit primaire basse tension du transformateur;  $r_2$ ,  $l_2$  celles du circuit secondaire relié à la ligne (¹); m le rapport de transformation  $\frac{N_2}{N_1}$  des bobinages du transformateur, M leur coefficient d'induction mutuelle.

On posera pour simplifier

$$R_1 = r_a + r_1;$$
  $L_1 = l_a + l_1;$   $R_2 = r_2 + r;$   $L_2 = l_2 + \frac{l}{2}.$ 

Soient encore, en valeurs symboliques,  $E_a$  la force électromotrice de rang n dans l'alternateur;  $E_1$  et  $E_2$  les forces électromotrices de rang n provoquées par le flux de rang n dans les deux circuits du transformateur ( $E_2 = mE_4$ );  $I_1$  et  $I_2$  les courants dans ces deux circuits;  $U_2$  la tension au milieu de la ligne, où l'on suppose concentrée la capacité. Nous aurons entre ces variables les trois relations suivantes, dont la première se rapporte au circuit primaire, la seconde au circuit secondaire et la troisième au circuit de

trois phases successives de l'alternateur présentent donc bien entre elles une différence de phase de  $\frac{1}{3}$  de leur période; le sens de rotation du champ est l'inverse de celui de l'alternateur, en même temps que la vitesse absolue par rapport au stator est cinq fois plus grande. De même, l'harmonique 7 produit des courants triphasés de pulsation  $7\Omega$  et un champ tournant dans le même sens que le champ principal et avec une vitesse sept fois plus grande, etc.

Ces champs tournants sont fermés entre l'induit et l'inducteur par l'entrefer; comme ils donnent naissance dans les masses polaires à des courants de Foucault, la self-induction qui leur est applicable dans l'alternateur est au plus égale à celle que rencontre le champ tournant de fréquence fondamentale. Cette self-induction est tout à fait différente de celle que présente l'alternateur pour les courants harmoniques d'indice 3 ou multiple de 3, car alors le flux de réaction, fixe, doit se fermer par l'air entre les faces de l'inducteur et de l'induit perpendiculaires à l'arbre; cette réluctance est donc notablement plus grande et la self-induction plus faible que pour l'harmonique fondamentale.

Dans les transformateurs, comme je l'ai montré dans ma précédente Communication, la self-induction des harmoniques est constante; il y a seulement exception pour les harmoniques 3 et multiple de 3 quand on emploie un transformateur unique à trois branches.

<sup>(1)</sup> Les inductances  $l_1$ ,  $l_2$  sont les inductances totales des enroulements.

capacité, défivé au milieu de la ligne par approximation :

$$(\mathbf{R}_1 + j\omega \mathbf{L}_1)\mathbf{I}_1 + j\omega \mathbf{M}\mathbf{I}_2 = \mathbf{E}_1 - \mathbf{E}_a,$$

$$(R_2 + j\omega L_2)I_2 + j\omega MI_1 = E_2 - U_2,$$

$$I_2 = j \omega CU_2.$$

D'où, en éliminant U<sub>2</sub> par (3) et I<sub>1</sub> par (1), (3) donne

$$\left( R_2 + j\omega L_2 - \frac{j}{\omega C} \right) I_2 + \frac{\omega^2 M^2 I_2 + j\omega M (E_1 - E_a)}{R_1^2 + \omega^2 L_1^2} (R_1 + j\omega L_1) = 0,$$

ou, en posant

$$h = rac{\omega \, \mathrm{M}}{\sqrt{\mathrm{R}_1^2 + \omega^2 \, \mathrm{L}_1^2}} \quad \mathrm{et} \quad ang \, heta = rac{\omega \, \mathrm{L}_1}{\mathrm{R}_1}, 
onumber \ \mathrm{I}_2 = rac{\mathrm{E}_2 + h \, (\mathrm{E}_a - \mathrm{E}_2) \, (\sin heta + j \cos heta)}{\mathrm{R}_2 + h^2 \, \mathrm{R}_1 + j \, \Big( \omega \, \mathrm{L}_2 - rac{\mathrm{I}}{\omega \, \mathrm{G}} - h^2 \omega \, \mathrm{L}_1 \Big)}.$$

La valeur de U<sub>2</sub> s'en déduit par (3) en valeurs imaginaires.

Tout se passe pour le circuit secondaire comme si une force électromotrice résultante obtenue en composant géométriquement  $E_2$  avec  $h(E_1 - E_a)$ tourné de l'angle  $\frac{\pi}{2} + \theta$  en arrière agissait sur un circuit ayant une résistance

$$R_2 + h^2 R_1$$

et une inductance

$$\left(\mathbf{L}_{\underline{2}}-\frac{\mathbf{I}}{\omega^{\underline{2}}\mathbf{C}}\right)-h^{\underline{2}}\mathbf{L}_{1}.$$

Appelons  $[\mathcal{E}_r]$  la force électromotrice réelle résultante de  $E_2$  et  $h(E_2-E_a)$  définie ci-dessus; la valeur réelle de  $\mathfrak{O}_2$  est finalement

$$\mathfrak{O}_{\underline{2}} = \frac{\left[\mathcal{E}_r\right]}{\omega \, \mathrm{C} \sqrt{(\mathrm{R}_2 + \hbar^2 \, \mathrm{R}_1)^2 + \left(\omega \, \mathrm{L}_2 - \frac{\mathrm{I}}{\omega \, \mathrm{C}} - \hbar^2 \, \omega \, \mathrm{L}_1\right)^2}}.$$

La condition de résonance est

$$\omega \mathbf{L}_2 - \frac{\mathbf{I}}{\omega \mathbf{C}} - h^2 \omega \mathbf{L}_1 = \mathbf{0}.$$

On peut écrire, en négligeant R, devant wL, sensiblement

$$h^2 \mathbf{L}_1 = \frac{\mathbf{M}^2}{(l_a + l_1)} = \frac{\mathbf{M}^2}{l_1 l_2} \frac{l_1 l_2}{l_a + l_1} = (l - \sigma) \frac{l_1 l_2}{l_2 + l_1}.$$

en appelant comme d'habitude coefficient de dispersion du transformateur

$$\sigma = \frac{l_1 l_2 - M^2}{l_1 l_2}.$$

D'où 
$$h^2$$
L, =  $(\mathbf{I} - \sigma)l_2 \frac{\mathbf{I}}{\mathbf{I} + \frac{l_a}{l_1}} = (\mathbf{I} - \sigma) \frac{\left(\mathbf{I} - \frac{l_a}{l_1}\right)l_2}{\mathbf{I} - \left(\frac{l_a}{l_1}\right)^2}$ .

Le dénominateur peut en général être remplacé par l'unité, et la condition de résonance devient alors, en négligeant  $\sigma$  devant l'unité et en remarquant que  $\frac{l_2}{l_1} = \left(\frac{N_2}{N_1}\right)^2$ :

$$\omega \frac{l}{2} - \frac{1}{\omega C} + \sigma \omega l_2 + \left(\frac{N_2}{N_1}\right)^2 \omega l_a = 0.$$

C'est la même relation que celle que j'ai indiquée, dans ma précédente Communication, pour l'harmonique 3. Mais les coefficients d'inductance  $l_i$ ,  $l_2$  et  $\sigma$  qui y figurent ne sont en général pas les mêmes, puisque les flux se ferment différemment.

Quand la résonance est atteinte, le dénominateur de l'expression de  $\mathfrak{O}_2$  se réduit à son premier terme sous le radical et l'amplitude atteinte dépend à la fois des résistances globales et de la résultante  $[\mathcal{E}_r]$  des forces électromotrices; cette dernière varie elle-même suivant l'amplitude et l'écart de phase des deux composantes. Pour pouvoir l'étudier plus complètement, il serait nécessaire de connaître la forme de la force électromotrice de l'alternateur et les fonctions f, définies plus haut pour le transformateur, en grandeurs et en phases (¹).

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur les éthers-oxydes du carvacrol.

Note (2) de MM. Paul Sabatier et A. Mailhe.

Nous avons montré antérieurement que l'action d'oxydes catalyseurs déshydratants, tels que l'oxyde de thorium, réalisée à des températures

<sup>(1)</sup> Théoriquement, il faudrait tenir compte aussi de ce que chaque flux harmonique dans le transformateur peut donner lui-même naissance à d'autres flux harmoniques de fréquence plus élevée; mais nous supposons qu'ils seraient du second ordre et par conséquent négligeables vis-à-vis des flux parasites considérés comme corrections du premier ordre.

<sup>(2)</sup> Présentée dans la séance du 23 février 1914.

comprises entre 400° et 500°, permet la transformation des phénols  $C^nH^mOH$  en oxydes phénoliques  $C^nH^m.O.C^nH^m$ 

accompagnés d'oxydes diphényléniques issus d'une séparation d'hydrogène

$$C^n H^{m-1}$$
 $C^n H^{m-1}$ 
 $C^n H^{m-1}$ 

la production de ces derniers devenant plus importante à mesure que la température est plus haute (¹). C'est ce que nous avons vérifié pour le phénol ordinaire, pour les trois crésols, pour les xylénols et les naphtols.

En associant, vis-à-vis de l'action déshydratante de l'oxyde de thorium, un alcool primaire forménique avec un phénol, nous avons pu, de la même manière, préparer les oxydes mixtes fournis par cet alcool avec ce phénol (²). La réaction est particulièrement aisée avec l'alcool méthylique qui ne subit lui-même au contact du catalyseur qu'une déshydratation lente, et dans le travail que nous avons l'honneur de rappeler, nous avions ainsi préparé les oxydes mixtes formés avec le méthanol par le phénol, les trois crésols, les xylénols, le thymol, le carvacrol.

Mais l'oxyde mixte ainsi préparé cst, selon les cas, accompagné de proportions plus ou moins importantes des oxydes phénoliques ou phényléniques qui peuvent être engendrés par le phénol seul, la production de ces derniers étant parfois plus importante que celle de l'oxyde mixte.

Nous indiquons dans la présente Note quelques résultats de cette nature relatifs au carvacrol ou 1.4-méthylméthoéthylphénol-2:

$$\begin{array}{ccc} COH & CH \\ CH^3-C & CH & CH & CH^3)^2, \end{array}$$

liquide incolore bouillant à 237°.

Carvacrol seul. — La déshydratation directe du carvacrol, pratiquée sur l'oxyde de thorium à diverses températures comprises entre 400° et 500°, ne se produit pas d'une manière satisfaisante. Elle donne lieu à un léger dégagement gazeux contenant non seulement de l'hydrogène, mais encore de l'oxyde de carbone et des hydrocarbures, ce qui indique la complexité

<sup>(1)</sup> Paul Sabatier et A. Mailhe, Comptes rendus, t. 151, 1910, p. 492.

<sup>(2)</sup> PAUL SABATIER et A. MAILHE, Comptes rendus, t. 151, 1910, p. 359.

du dédoublement. On condense, en même temps qu'un peu d'eau, un liquide jaunâtre fluorescent, qui, débarrassé du carvacrol non transformé par agitation avec de la soude diluée, passe à la distillation au voisinage de 330°, mais refuse de cristalliser, même par l'application de températures basses. C'est un mélange d'oxyde de carvacryle et d'oxyde de dicarvacrylène, souillé par une petite quantité de matières étrangères, que nous n'avons pas réussi à éliminer par distillation fractionnée, non plus que par l'emploi de dissolvants variés.

Carvacrol et méthanol. — Le mélange des vapeurs de carvacrol et de méthanol en excès, dirigé sur l'oxyde de thorium à 420°-450°, fournit, avec un dégagement gazeux issu du dédoublement d'une portion du méthanol, de l'eau et un liquide jaunâtre peu fluorescent, qu'on agite avec de la soude diluée pour dissoudre le carvacrol. Le résidu liquide soumis à la distillation fractionnée fournit:

1º Une certaine dose d'oxyde mixte de carvacryle et de méthyle, liquide incolore d'odeur agréable, bouillant à 217º, identique à celui déjà décrit par Pisati et Paterno (¹), et que nous avions préparé nous-mêmes antérieurement;

2º Une portion liquide passant au-dessus de 300º qui, par refroidissement prolongé, abandonne des cristaux incolores: ceux-ci sont essorés et recristallisés dans l'alcool. Ce sont de petits prismes, qui fondent à 109º-110º, insolubles dans l'eau, solubles dans la plupart des réactifs organiques. L'acide sulfurique concentré les dissout facilement en un liquide orangé, qui fonce par la chaleur, et où l'addition d'une goutte d'acide nitrique fumant détermine une coloration rouge très intense. C'est l'oxyde de carvacryle

 $\frac{\text{CH}_3}{\text{C}_3 \, \text{H}_4} = \text{O} - \frac{\text{CH}_3}{\text{C}_2 \, \text{H}_4}$ 

En opérant la même catalyse du mélange de carvacrol et de méthanol à température plus élevée, vers 480°, on recueille de suite dans le condenseur des cristaux jaunâtres qui, après essorage, fondent à 150°. Le liquide condensé en même temps que les cristaux est traité par la soude diluée qui dissout le carvacrol non transformé: le liquide qui reste est très fluorescent; soumis à la distillation fractionnée, il fournit d'abord de l'oxyde mixte de carvacryle et méthyle bouillant à 217°, puis des portions passant

<sup>(1)</sup> PISATI et PATERNO, Ber. chem, Ges., t. VIII, 1875, p. 71.

au-dessus de 300°, qui se prennent en masse cristalline par refroidissement. Cette masse, traitée par une petite quantité d'alcool, lui abandonne de l'oxyde de carvacryle qui, purifié par une nouvelle cristallisation, fond à 109°, et il reste un résidu presque pur de cristaux à peu près insolubles dans l'alcool froid, identiques à ceux recueillis dans le condenseur. Ce sont des prismes blanc jaunâtre fluorescents qui fondent à 150°. Ils se dissolvent difficilement à froid dans l'acide sulfurique, en un liquide jaune, qui fonce par la chaleur, mais dont la teinte diminue par addition d'une goutte d'acide nitrique fumant. C'est l'oxyde de dicarvacrylène:

$$C^{3}H^{7}$$
  $C^{6}H^{2}$   $C^{6}H^{2}$   $CH^{3}$ .

Les oxydes de carvacryle et de dicarvacrylène n'avaient jamais été décrits jusqu'à présent.

Carvacrol et éthanol. — En soumettant à la catalyse sur l'oxyde de thorium un mélange de carvacrol et d'éthanol en excès, aux diverses températures comprises entre 400° et 500°, nous avons condensé des liquides orangé plus ou moins fluorescents qui, par distillation fractionnée, fournissent une petite proportion d'oxyde mixte d'éthyle et carvacryle, bouillant à 235°, qui avait été déjà isolé par une autre voie (¹), et un liquide huileux fluorescent, passant au-dessus de 300°, semblable à celui que nous avait fourni la catalyse pratiquée sur le carvacrol seul. Ce liquide, aussi bien que ce dernier, a refusé de cristalliser par refroidissement, même amorcé par la présence de cristaux d'oxyde de carvacryle et d'oxyde de dicarvacrylène.

La catalyse ne donne pas de résultats plus satisfaisants, quand on la réalise avec les mélanges de carvacrol et des alcools homologues de l'éthanol, propanol, butanol, etc.

Carvacrol et phénol. — Le mélange à molécules égales de carvacrol et de phénol, catalysé sur l'oxyde de thorium vers 470°-480°, donne lieu à un faible dégagement d'hydrogène. Le liquide condensé, débarrassé du phénol et du carvacrol par agitation avec de la soude diluée, est soumis au fractionnement. Il ne fournit pas d'oxyde de phényle (qui bout à 352°), mais

<sup>(1)</sup> Lustig, Ber. chem. Ges., t. XIX, 1886, p. 13.

donne une proportion assez importante d'oxyde mixte de carvacryle et phényle, liquide incolore d'odeur agréable qui bout à 296°, puis se prend par refroidissement en une masse solide qui, soumise à des cristallisations fractionnées dans l'alcool, se sépare en oxyde de carvacryle fondant à 110°, très soluble dans l'alcool, et oxyde de dicarvacrylène fondant à 150°, très peu soluble dans l'alcool, sans que nous ayons pu y caractériser la présence d'oxyde de diphénylène (fondant à 85°).

Carvacrol et paracrésol. — La marche de la réaction est assez différente de celle que nous venons de décrire, quand on catalyse le mélange de carvacrol et de paracrésol, vers 440°-450°. On obtient, non pas de l'oxyde de carvacryle, mais, à côté d'une certaine proportion d'oxyde mixte de carvacryle et paracrésyle, liquide incolore, d'odeur agréable, bouillant vers 300°, de l'oxyde de paracrésyle, qui bout à 285° et fond à 50°.

La même catalyse, effectuée vers 480°, fournit à peu près exclusivement ce que donnerait le paracrésol seul, c'est-à-dire un mélange d'oxyde de paracrésyle et d'oxyde de paradicrésylène (qui fond à 166°).

#### COMMISSIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination de Commissions de prix, chargées de juger les concours de l'année 1914:

Le dépouillement du scrutin donne les résultats suivants :

Prix Iloullevigue. — MM. Darboux, Lippmann, Armand Gautier, Émile Picard, Perrier, Violle, Deslandres.

Ont obtenu ensuite le plus de voix : MM. Zeiller, Jungfleisch.

Prix Caméré. — MM. Léauté, Carnot, Humbert, Vieille, Le Chatelier, Carpentier, Lecornu.

Ont obtenu ensuite le plus de voix : MM. Deprez, Sebert.

Prix Jérôme Ponti. — MM. Émile Picard, Guignard, Zeiller, Bouvier, Maquenne, le Prince Bonaparte, Villard.

Ont obtenu ensuite le plus de voix : MM. Lippmann, Lacroix.

Prix Bordin (Sciences naturelles). - MM. Armand Gautier, Lacroix, Barrois, Le Chatelier, Termier, Moureu, De Launay.

Ont obtenu ensuite le plus de voix : MM. Douvillé, Villard.

### CORRESPONDANCE.

M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Le Tome second des *Institutiones calculi integralis*, de Leonhard Euler, avec les annotations de Mascheroni, publié par Friedrich Engel et Ludwig Schlesinger.

GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE. — Sur les courbes algébriques à torsion constante, réelles et non unicursales. Note de M. Gambier.

- 1. Dans ma Note du 2 février 1914, je signale un type de courbes algébriques non unicursales à torsion constante. Quelle que soit la fonction  $\theta(\alpha)$ , on n'obtient ainsi aucune courbe réelle. Les exemples de courbes réelles déjà connus permettent de généraliser en prenant comme point de départ une équation  $\beta = \alpha + \frac{1}{\theta(\alpha,K)}$  et développant en série suivant les puissances de  $K-K_0$  les coordonnées d'un point de la courbe correspondante, mais sauf le cas très particulier de ma dernière Note, ceci ne semble pas pouvoir beaucoup servir, au moins tant qu'on ne connaîtra pas une courbe initiale pour  $K = K_0$ .
- 2. La principale difficulté dans la recherche d'une courbe déterminée consiste en ce fait qu'on doit résoudre un système d'équations algébriques de nombre élevé portant sur un nombre d'inconnues lui-même élevé. L'étude attentive des exemples déjà connus, grâce à M. Fabry principalement, montre comment on peut réduire à la fois le nombre des équations et des inconnues : l'existence d'un plan de symétrie pour l'indicatrice (B) des torsions, lieu du point (c, c', c''), l'existence d'un axe de rotation fond les unes dans les autres les relations fournies individuellement par chaque génératrice isotrope du cône directeur (C) des binormales. Il est bien clair aussi que si la courbe n'est pas unicursale, ces mêmes propriétés peuvent réduire de beaucoup le nombre des conditions distinctes obtenues en égalant à zéro les périodes des trois intégrales étudiées.

Supposons donc que l'indicatrice (B) admette xOy comme plan de symétrie et même que la projection de (B) sur xOy soit unicursale, auquel cas (B) sera une courbe de type hyperelliptique (accidentellement unicursale). Supposons encore xOz plan de symétrie. Il suffit, nous le savons, d'étudier les trois intégrales

$$\int c dc', \quad \int c'' d(c+ic'), \quad \int c'' d(c-ic'),$$

dont la première porte sur une fraction rationnelle, tandis que les deux dernières se ramènent à l'une d'entre elles. Supposons même que le cône (C) n'ait que deux génératrices isotropes, nous serons dans le cas le plus favorable : j'ai trouvé des courbes de cette espèce, réelles, de genre et de degré arbitraires; j'en donne plus bas un exemple.

3. Dans cette question et bien d'autres, j'ai employé la remarque classique suivante : la recherche d'une courbe réelle étant supposée ramenée à la recherche des solutions réelles de m équations algébriques à coefficients réels entre m + k inconnues

(E) 
$$X_i(\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_m; \mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_k) = 0$$
  $(i = 1, 2, \ldots, m),$ 

si l'on sait que pour un système de valeurs réelles  $\mu_1^0, \mu_2^0, \ldots, \mu_k^0$  des  $\mu$  le système (E) a une solution réelle  $\lambda_1^0, \ldots, \lambda_m^0$ , ceci prouve : 1° que le système E n'est pas incompatible, qu'il a une infinité de solutions dépendant de k arbitraires; 2° qu'il a une infinité de solutions réelles, si toute-fois le déterminant fonctionnel  $\frac{D(X_1, X_2, \ldots, X_m)}{D(\lambda_1^0, \lambda_2^0, \ldots, \lambda_m^0)}$  n'est pas nul; cette solution pourra être représentée par des développements en série suivant les puissances de  $\mu_1 - \mu_1^0, \mu_2 - \mu_2^0, \ldots, \mu_k - \mu_k^0$ .

### 4. Soit donc:

$$c + ic' = \frac{Aq^{5p} + Bq^{5p} + Cq^{3p} + Dq^{2p} + Eq^{p} + F}{q^{5p-r}},$$

$$c - ic' = \frac{A + Bq^{p} + Cq^{2p} + Dq^{3p} + Eq^{5p} + Fq^{5p}}{q^{r}},$$

$$c'' = \frac{(q^{4p} + aq^{3p} + bq^{2p} + aq^{p} + 1)\sqrt{-AF(q^{2p} + \mu q^{p} + 1)}}{q^{\frac{5p}{2}}},$$

p et r sont des entiers positifs premiers entre eux,  $r \le \frac{5p}{2}$ ; A, B, C, D, E, F,

 $a, b, \mu$  des constantes réelles; q est un paramètre arbitraire tel que les valeurs de q égales à  $e^{i\theta}$  où  $\theta$  est réel donnent un point c, c', c'' réel (A et F-sont tous deux non nuls; A, F,  $\mu$  doivent satisfaire à une certaine inégalité); xOy, xOz sont plans de symétrie; si p est supérieur à 1, une rotation de  $\frac{2\pi}{p}$  autour de Oz reproduit la courbe; le genre de la courbe (c, c', c'') est p si p est impair, p-1 si p est pair; le genre du cône (C) et de la courbe à torsion constante (A) est p si p est impair,  $\frac{p}{2}-1$  si p est pair. Si  $r<\frac{5p}{2}$ , le cône C a deux génératrices isotropes; si  $r=\frac{5p}{2}$ , c'est-à-dire p=2, r=5, le cône C a quatre génératrices isotropes. L'égalité  $c^2+c'^2+c''^2=1$  donne cinq conditions;  $\int c dc'$  donne une condition;  $\int c'' d(c+ic')$  donne deux conditions qui s'obtiennent sans faire d'hypothèses sur les valeurs respectives de r et p. J'ai donc un système

$$X_i$$
 (A, B, C, D, E, F, a, b,  $\mu$ ,  $\frac{p}{r}$ ) = 0 ( $i = 1, 2, ..., 8$ )

de huit équations à neuf inconnues : je peux y regarder  $\frac{p}{r}$  comme un paramètre arbitraire, qui ne prend il est vrai que des valeurs commensurables supérieures à  $\frac{2}{5}$ ; or, pour p=2, r=5, je sais trouver, avec un paramètre arbitraire  $\mu$ , des courbes (B): donc la remarque du n° 3 me permet d'affirmer qu'il existe une infinité de courbes (B) réelles pour toutes les valeurs commensurables de  $\frac{p}{r}$  au voisinage de  $\frac{2}{5}$ : p peut être pris aussi grand qu'on veut.

Reste à indiquer comment j'ai le cône unicursal C à directrice sphérique non unicursale pour p=2, r=5. Ce cône contient une arbitraire  $\mu$ ; j'applique encore une fois la remarque du n° 3: pour  $\mu=\pm 2$  il dégénère en un ensemble de deux cônes unicursaux du cinquième degré à directrice sphérique mixte que je détermine directement; il existe un nombre fini de tels cônes du cinquième degré, imaginaires, tous sauf un, déjà cité par M. Fabry et celui-là suffit.

Il restera à trouver par une méthode analogue des courbes de genre supérieur à 1 sans être du type hyperelliptique. ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur l'application de la méthode de Fredholm aux marées d'un bassin limité par des parois verticales. Note de M. F. Jager, présentée par M. Émile Picard.

L'équation générale des marées d'un bassin D à parois verticales est de la forme

(1) 
$$\Delta u + a \frac{\partial u}{\partial x} + b \frac{\partial u}{\partial y} + c u = f,$$

où les coefficients a, b, c, f sont des fonctions continues de x et de y ainsi que leurs dérivées partielles du premier ordre si, comme nous le supposons, le bassin considéré n'a avec la latitude critique aucun point commun.

Sur le contour C, supposé régulièrement analytique, la fonction u est assujettie à vérifier la relation

$$\frac{\partial u}{\partial n} + c \frac{\partial u}{\partial s} = 0.$$

Soit  $G(x, y; \xi, \eta)$  la fonction de Green relative au contour C et assujettie à prendre sur C des valeurs vérifiant la relation (2).

M. Poincaré a montré qu'on pouvait calculer cette fonction G en lui donnant la forme d'un potentiel logarithmique de simple couche.

En supposant l'existence de la solution, on peut, comme l'a fait M. Picard dans des problèmes analogues, déduire de l'équation (1) la suivante

$$(\alpha) \ u(x,y) - \frac{1}{2\pi} \int \int_{\mathbb{D}} \left[ a(\xi,\eta) \frac{\partial u}{\partial \xi} + b(\xi,\eta) \frac{\partial u}{\partial \eta} + c(\xi,\eta) u \right] G(\xi,\eta;x,y) d\xi d\eta$$
$$= \psi(x,y),$$

en posant

$$\psi(x,y) = -\frac{1}{2\pi} \int \int_{\mathbf{D}} f(\xi,\eta) G(\xi,\eta;x,y) d\zeta d\eta.$$

En intégrant par parties, il vient

$$(\beta) \qquad u(x,y) + \frac{1}{2\pi} \int \int_{\mathbb{D}} \left[ \frac{\partial(\alpha,G)}{\partial \xi} + \frac{\partial(b,G)}{\partial \eta} - cG \right] u(\xi,\eta) d\xi d\eta.$$

$$- \frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{C}} (\alpha'\alpha' + b'\beta') G u(\xi,\eta) ds' .$$

$$= \frac{-1}{2\pi} \int \int_{\mathbb{D}} f(\xi,\eta) G d\xi d\eta = \psi(x,y),$$

où  $\alpha'$  et  $\beta'$  désignent les cosinus directeurs de la normale à l'élément ds' du contour; et dans les termes accentués,  $\alpha$  et  $\beta$  doivent être remplacés par  $\xi$ ,  $\eta$ . C'est bien une équation de Fredholm et elle aura toujours une solution, sauf en cas de résonance avec une oscillation propre du bassin considéré.

ll faut encore s'assurer que cette solution verifie bien l'équation (1), c'est-

à-dire qu'on peut remonter de  $(\beta)$  à  $(\alpha)$  et de  $(\alpha)$  à (1).

Il suffit pour cela de montrer que la fonction u tirée de  $(\beta)$  a des dérivées du premier ordre finies dans D et C, et des dérivées du second ordre dans D.

Remarquons que le noyau dans l'intégrale double de  $(\beta)$  devient infini comme  $\frac{1}{r}$  et celui de l'intégrale infini comme  $\log \frac{1}{r}$ .

En itérant le noyau, u satisfera à une nouvelle relation qui contiendra une intégrale quadruple, deux intégrales triples et une intégrale double; et des termes tout connus de la forme

$$\int\!\int_{\mathbb{D}} \frac{\partial(G)}{\partial \xi} \psi(\xi, \eta) \, d\xi \, d\eta + \int_{G} \alpha a \, G \, \psi(\xi, \eta) \, ds' + \psi(x, y).$$

On voit immédiatement que les dérivées premières de toutes les intégrales contenant la fonction inconnue restent finies, par application de l'inégalité de Schwarz.

Quant aux termes connus de la forme indiquée, le premier peut s'écrire

$$\int \int_{\mathbf{D}} \frac{\partial(\mathbf{G})}{\partial \xi} \psi(\xi, \eta) d\xi d\eta = - \int \int_{\mathbf{D}} a \mathbf{G} \frac{\partial \psi}{\partial \xi} d\xi d\eta - \int_{\mathbf{C}} a \mathbf{G} \psi ds',$$

et l'intégrale double a des dérivées premières finies même sur le bord C et des dérivées secondes à l'intérieur de D si  $\psi$  a des dérivées secondes : or cette dernière condition est remplie, puisque nous avons supposé l'existence des dérivées premières de f. L'intégrale de ligne est assimilable à un potentiel logarithmique de densité  $\psi$ : elle a donc des dérivées comme la précédente.

Enfin ψ, lui-même, a des dérivées jusqu'au second ordre, comme nous

venons de le voir.

Donc la fonction u tirée de  $(\beta)$  a des dérivées premières dans D et sur C. Je dis qu'elle a des dérivées secondes dans D. En effet, chaque intégrale provenant de l'itération du noyau est assimilable à un potentiel logarithmique de densité u. Et nous venons d'établir l'existence des dérivées secondes pour tous les termes ne contenant pas u.

On peut donc remonter de l'équation ( $\beta$ ) à l'équation ( $\tau$ ) et nous avons ainsi établi l'existence d'une solution unique et continue du problème général des marées, dans les conditions indiquées et sauf le cas de résonance.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur un ensemble superposable avec chacune de ses deux parties. Note de MM. E. Mazurkiewicz et W. Sierpinski, présentée par M. Émile Picard.

Le but de cette Note est de donner un exemple d'un ensemble plan E, qui se décompose en deux sous-ensembles sans points communs A et B et qui est superposable avec chacun de ces deux sous-ensembles.

Le problème de l'existence d'un tel ensemble a été posé par W. Sierpinski et résolu affirmativement par E. Mazurkiewicz; la démonstration de E. Mazurkiewicz a été simplifiée ensuite par W. Sierpinski.

Considérons dans le plan des nombres complexes la rotation

(1) 
$$R(z) = e^i z$$

et la translation

$$(2) F(z) = z + 1.$$

L'ensemble E contiendra le point O et tout point qu'on déduit du point O en appliquant un nombre fini de fois les transformations (1) et (2) dans un ordre quelconque.

L'ensemble A contiendra le point O et tout point qu'on déduit du point O en appliquant un nombre fini de fois les transformations (1) et (2) dans un ordre quelconque, mais tel, que la dernière transformation effectuée soit la rotation R(z).

L'ensemble B contiendra tout point qu'on déduit du point O en appliquant un nombre fini de fois les transformations (1) et (2) dans un ordre quelconque, mais tel, que la dernière transformation effectuée soit la transformation F(z).

On aura évidemment

$$E = A + B$$

eŧ

$$R(E) = A, F(E) = B;$$

les ensembles E, A, B sont donc superposables.

Il reste à démontrer que les ensembles A et B sont sans points communs. Or, l'opération (1) étant une multiplication pour le nombre  $e^i$ , et l'opération (2) une addition de l'unité, on voit sans peine que tout point de E est un polynome en  $e^i$  aux coefficients entiers. De plus, son terme constant est nul s'il appartient à A, positif s'il appartient à B. S'il y avait donc un point commun aux ensembles A et B, nous aurions une équation algébrique en  $e^i$  aux coefficients entiers, non identique, ce qui est impossible,  $e^i$  étant

Ajoutons qu'on pourrait aisément décomposer l'ensemble E en une infinité dénombrable d'ensembles sans points communs deux à deux, dont chacun est superposable avec E. Une telle décomposition est fournie par exemple par l'expression

un nombre transcendant.

$$E = R(E) + FR(E) + F^2 R(E) + \dots$$

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur une généralisation d'un problème de Tchébischeff et de Zolotareff. Note de M. A. Pchéborski, présentée par M. Émile Picard.

Dans leurs recherches sur les polynomes qui s'écartent le moins possible de zéro dans un intervalle fermé (a, b), Tchébischeff et Zolotareff ont étudié le problème suivant :  $\sigma$  étant un nombre réel donné, trouver un polynome

$$f(x) = x^n - \sigma x^{n-1} + p_2 x^{n-2} + \ldots + p_n,$$

 $d\bar{u}$  degré n qui s'écarte le moins possible de zéro dans l'intervalle fermé (-1, +1).

Tchébischeff en donna la solution pour  $\sigma = 0$  et Zolotareff pour le cas de  $\sigma$  quelconque.

Je me propose ici de généraliser un peu le problème énoncé en me posant la question suivante : Trouver un polynome f(x) du degré n qui s'écarte le moins possible de zéro dans l'intervalle fermé (a, b) et qui satisfait aux conditions  $f^{(k)}(z) = \sigma$ ,  $f^{(i)}(z) = \tau$ ; z,  $\sigma$ ,  $\tau$  sont des nombres réels donnés.

Il est aisé de démontrer l'existence des polynomes cherchés que nous nommerons pour abréger les polynomes (T).

Nous supposons toujours que k > i. Soit  $L_f$  le plus grand écart de f(x) dans l'intervalle fermé (a, b) et p le nombre des racines distinctes de l'équation

$$L_f^2 - f^2(x) = 0$$

contenues dans l'intervalle fermé (a,b); nous avons alors le théorème suivant :

THEORÈME. — Si f(x) est un polynome (T) du degré n dans l'intervalle fermé (a,b), le nombre p ne peut être moindre que n dans deux cas : 1° Celui quand on a k=i+1; 2° celui quand z n'appartient pas à l'intervalle (a,b); dans tous les autres cas le nombre p ne peut être moindre que le plus grand des nombres k et n-i-1.

La démonstration de ce théorème est basée sur les résultats que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie dans ma Note Sur quelques polynomes qui s'écartent le moins possible dans un intervalle donné (1).

Dans ma démonstration, je me sers encore d'un théorème d'Algèbre qui me paraît nouveau; voici ce théorème :

Si dans l'équation  $A_0 x^p + A_1 x^{p-1} + \ldots + A_p = 0$  aux coefficients réels il existe entre quatre coefficients quelconques  $A_i$ ,  $A_{i-1}$ ,  $A_k$ ,  $A_{k-1}$  une relation  $A_i A_{k-1} - A_k A_{i-1} = 0$ , l'équation considérée ne peut avoir toutes ses racines d'un même signe.

Il me paraît intéressant de donner un exemple simple pour le cas où z appartient à l'intervalle (a, b) et le nombre p est moindre que n.

Voici cet exemple:

Si l'on a  $\sigma > 0$ ,  $\tau < 0$ , et si, en désignant par  $\lambda$  le nombre positif  $\sqrt{\frac{\tau}{-3\sigma}}$ , les nombres a, b satisfont aux conditions

(1) 
$$\begin{cases} a < -\lambda, & |a^4 - 4\lambda a^3 - 2\lambda^2 a^2 + 12\lambda^3 a + \lambda^4| < 8\lambda^4, \\ b > 3\lambda, & |b^4 - 4\lambda b^3 - 2\lambda^2 b^2 + 12\lambda^3 b + \lambda^4| < 8\lambda^4, \end{cases}$$

le polynome

$$-\frac{0.25\sigma}{\lambda}x^{4}+\sigma x^{3}+0.5\sigma\lambda\lambda^{2}+\tau x-0.25\sigma\lambda^{3}$$

est un polynome (T) qui s'écarte le moins possible de zero pour p=3 valeurs de x, précisément pour  $x=-\lambda, \lambda, 3\lambda$ .

On satisfait aux conditions (1) en prenant a assez voisin de  $-\lambda$  et b assez voisin de  $3\lambda$ .

Si les nombres (a, b) ne satisfont pas aux conditions (1), le polynome

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 156, p. 531.

cherché (T) s'écarte de zéro dans l'intervalle (a, b) pour quatre ou cinq valeurs de x.

Je dois encore signaler que le théorème énoncé dans cette Note pour le cas où z n'appartient pas à l'intervalle (a, b) peut être regardé comme une conséquence d'un théorème, démontré par M. Serge Bernstein dans son Mémoire Sur l'ordre de la meilleure approximation des fonctions continues par des polynomes de degré donné.

ELECTRICITÉ. — Sur le pouvoir inducteur spécifique des liquides. Note de M. C. Gutton, présentée par M. Lippmann.

M. Voigt (¹) a émis l'hypothèse que la force qui agit sur un électron écarté de sa position d'équilibre dans un champ électrique pourrait ne pas être exactement proportionnelle à l'écart et que, par suite, la polarisation ne serait pas proportionnelle à la force électrique; la valeur du pouvoir inducteur spécifique dépendrait alors de l'intensité du champ. Les expériences que je vais décrire ont pour objet de rechercher si, pour un liquide, il est possible de déceler une telle variation.

Un résonateur, formé d'un condensateur dont les armatures sont reliées par un circuit conducteur, est complètement immergé dans le liquide à étudier. On le place entre deux fils le long desquels se propagent des ondes de Hertz. En déplaçant au delà du résonateur un pont qui réunit les deux fils, on détermine, comme l'a fait M. Blondlot lors de ses expériences sur la vitesse de propagation des ondes électromagnétiques, les positions du pont pour lesquelles l'amplitude d'oscillation du résonateur est minimum. L'internœud compris entre deux positions consécutives ainsi définies est la longueur parcourue par les ondes pendant la durée d'une oscillation simple du résonateur ou sa demi-longueur d'onde. Elle est proportionnelle à l'indice ou à la racine carrée du pouvoir inducteur spécifique pour un liquide non magnétique.

J'ai cherché si elle restait constante lorsque, sans rien changer aux autres conditions de l'expérience, on augmentait l'intensité des ondes primaires dans un rapport de 1 à 10 environ.

Le condensateur qui forme la capacité du résonateur est formé de deux plaques carrées en luiton de 8<sup>cm</sup> de côté; elles sont maintenues à o<sup>cm</sup>, 3 de distance par des fragments de baguettes de verre courbées en forme d'U dont les branches sont scellées

<sup>(1)</sup> Voigt, Magneto- und Elektrooptik, 1908, p. 359.

avec un ciment de silicate de potasse et de craie sur les faces externes des plaques; ces supports contournent le bord du condensateur et laissent entièrement libre l'espace compris entre les armatures. A chacune des armatures et dans le plan de celles-ci est soudé un fil de cuivre de 2<sup>mm</sup>, 4 de diamètre; ces fils sont repliés de façon à former un carré de 10<sup>cm</sup> de côté. Les deux extrémités en regard sont réunies par une soudure thermoélectrique fer-constantan en fil de 0<sup>mm</sup>, 1. De part et d'autre de cette soudure, le circuit du résonateur est relié à un galvanomètre cuirassé de Rubens. L'échaussement de la soudure, lorsque le résonateur oscille, produit un courant et la force électromotrice mesure le moyen carré de l'amplitude des oscillations. En mettant en série avec le galvanomètre une résistance variable, il est possible de modifier la sensibilité.

Le résonateur est disposé horizontalement dans une cuve de verre à section carrée remplie du liquide à étudier; les deux fils de la ligne le long de laquelle se propagent les ondes traversent deux faces opposées de la cuve et sont tendus le long de deux côtés opposés du résonateur.

Les ondes sont produites par un excitateur genre Lecher alimenté par un transformateur de Tesla. On change l'intensité des ondes en modifiant l'étincelle de l'excitateur. La plus petite intensité s'obtenait lorsque l'étincelle éclatait dans l'air et avait seulement quelques dixièmes de millimètre de longueur, la plus grande lorsque l'étincelle jaillissait dans l'huile, la longueur équivalente dans l'air étant d'environ 8cm. Avant chaque série d'expériences, l'excitateur était accordé sur le résonateur.

En mesurant les déviations du galvanomètre pour les diverses positions du pont, puis en portant ces déviations en ordonnées et les distances du pont au résonateur en abscisses, on obtient une courbe périodique dont la période est la demi-longueur d'onde du résonateur. Si la longueur du trajet parcouru par les ondes entre l'excitateur et le résonateur est un nombre entier de longueurs d'onde, les ondes affaiblies qui, après réflexion sur l'excitateur, reviennent au résonateur, ne modifient pas la forme des oscillations de celui-ci et la courbe obtenue a une forme sinusoïdale très peu amortie et parfaitement régulière. En étudiant, par de nombreuses mesures, la courbe autour d'un minimum, on détermine celui-ci à 1 cm près environ; il suffit de chercher le milieu des cordes parallèles à l'axe des abscisses.

Le résonateur étant immergé dans le toluène, on a déterminé pour diverses intensités des ondes la longueur totale de trois internœuds consécutifs. Le Tableau suivant donne le résultat de ces mesures :

Les expériences ont été faites à des températures voisines de 15° et les résultats ramenés à 15° en utilisant la formule indiquée par Tangl (¹). La correction ne dépassait pas o<sup>cm</sup>, 2. Les écarts entre les nombres précédents

<sup>(1)</sup> Tangl., Ann. der Physik, t. X, 1903, p. 748.

sont de l'ordre des erreurs expérimentales possibles, et n'indiquent aucune variation de l'indice du toluène supérieure à  $\frac{1}{350}$ , ou du pouvoir inducteur spécifique supérieure à  $\frac{1}{175}$ .

Des expériences sur le sulfure de carbone ont amené aux mêmes conclusions. Pour des amplitudes de l'oscillation du résonateur dans le rapport de 1 à 10, les demi-longueurs d'onde ont été trouvées 330cm, 8 et 330cm, 4.

Pour les liquides de plus grand pouvoir inducteur spécifique, il a été observé une très faible diminution de celui-ci lorsque l'intensité du champ augmente. Pour le bromonaphtalène α, la longueur d'onde a varié de 444<sup>cm</sup>, 6 à 443<sup>cm</sup>, 1.

Pour un mélange d'alcool amylique et de benzène à volumes égaux, la variation est de 503cm, 5 à 500cm, o. On n'a pu étudier l'alcool pur dont la conductivité est trop grande et pour lequel les oscillations du résonateur sont trop amorties. De récentes mesures de M. Ratnowsky (¹), faites par la méthode de Nernst sur un mélange de benzène et d'alcool amylique à 20 pour 100 en volume d'alcool, avaient également montré une diminution du pouvoir inducteur spécifique lorsque l'intensité du champ augmente. D'après la théorie de M. Debye (²), cette diminution serait due à la présence de doublets électriques; ceux-ci seraient également la cause de la grande variation du pouvoir inducteur spécifique de l'alcool amylique lorsque la température change.

La demi-longueur d'onde du résonateur lorsqu'il oscille dans l'air est de 204<sup>cm</sup>, 5. On en déduit pour les pouvoirs inducteurs spécifiques à 15°: toluène, 2,36; sulfure de carbone, 2,61; bromonaphtalène, 4,72 pour les ondes les plus faibles et 4,69 pour les plus intenses.

PHYSIQUE. — Sur les spectres des rayons de Röntgen, rayons émis par des anticathodes de cuivre, de fer, d'or. Note de M. Maurice de Broglie, présentée par M. E. Bouty.

En poursuivant, suivant la méthode précédemment indiquée (3), l'étude des spectres de rayons X des éléments, j'ai photographié les lignes provenant d'anticathodes en cuivre, fer et or.

Voici les indications relatives aux spectrogrammes correspondants obtenus au moyen d'un cristal tournant de sel gemme (face cubique):

<sup>(1)</sup> RATNOWSKY, Verh. d. d. Physik. Ges., 1913, p. 497.

<sup>(2)</sup> DEBYE, Phys. Zeits., t. XIII, 1912, p. 97.

<sup>(3)</sup> Comptes rendus, 17 novembre, 22 décembre 1913; 19 janvier, 2 février 1914.

### ACADÉMIE DES SCIENCES.

#### Anticathode de cuivre.

α = complément de l'angle d'incidence.	sinα.
4,9	0,0857
9,3	0,1622
9,7	0,1679
10,0	0,1740
14,3	0,2462
15,8	0,2728
	de l'angle d'incidence.  4,9  9,3  9,7  10,0  14,3

Une anticathode en cuivre cristallisé a fourni le même spectre; j'avais essayé cette anticathode pour voir si les faisceaux diffractés ne se produiraient pas à l'anticathode même avec une intensité plus grande que dans le dispositif de Laue, mais je n'ai rien constaté de particulier à ce point de vue.

Avec un tube mou, les deux dernières raies peuvent apparaître intenses sans que les bandes du début soient très perceptibles.

### Anticathode de fer.

Raies.	α = complément de l'angle d'incidence.	sin α.	Observations
Tête de la bande intense (1) » claire (diffus	0.	0,158 0,262	Ni (?)
Raie moyenne large	16,9	0,295	Ni (?)
Raie très forte		o,3og o,34o	•

Le fer employé pouvait contenir comme impureté du nickel.

# Anticathode d'or.

Tête de la bande intense	4,9	0,0850	Cu (?)
» claire (diffuse)		0,165	Cu (?)
Raie assez forte		0,191	A (doublet)
Raie assez forte		0,226	· B
Raie forte		0,248	C (Cu)
Raie très forte		0,274	D (Cu)
Raie faible	17,2	0,295 *	
S Raie intérieure		0,381)	probablement
Raie extérieure	22,6	0,385∫ sec	ond ordre de A
Raie faible	27,0	o,453   sec	orobablement ond ordre de B

<sup>(1)</sup> Cette bande est déjà probablement la seconde.

Les raies C et D sont celles du cuivre, l'anticathode était en effet constituée d'une plaque d'or disposée sur un bloc de cuivre; pendant la pose, le cuivre a été partiellement mis à découvert par la fusion de l'or.

M. Moseley (') a donné pour angles α des raies du fer 20°, 2 et 18°, 2, pour le cuivre 14°, 4 et 15°, 9; les résultats précédents ne peuvent être

donnés qu'à quelques minutes près.

Je voudrais enfin faire remarquer que le spectre décrit et reproduit dans une précédente Note (²) est relatif à un tube à anticathode de platine (cuivre platiné refroidipar l'eau) tel que ces tubes sont livrés commercialement; c'est donc bien la radiation utilisée dans les expériences de Laue ou en radiologie médicale qui est décrite. Le platine de cette anticathode était certainement accompagné de traces de métaux de sa série (palladium, iridium, rhodium, etc.) dont le spectre peut renfermer les raies à l'état d'impuretés.

Un tube ayant pour anticathode une lame de platine non refroidie, portée au rouge clair, a donné le même spectre sans déplacement apparent des raies, avec seulement quelques raies en plus indiquant peut-être un métal moins pur.

PHYSIQUE. — Sur un phénomène lumineux explosif dans l'azote raréfié.

Note de M. J. DE KOWALSKI, présentée par M. E. Bouty.

La phosphorescence de l'azote raréfié, soumis à des déchargés de haute fréquence dans des tubes sans électrodes, est connue depuis les belles recherches de J.-J. Thomson et fut dernièrement l'objet d'une étude très intéressante par R.-J. Strutt. Ce savant attribue cette phosphorescence à la décomposition d'une nouvelle modification de l'azote, dite azote actif, qui, d'après M. Strutt, se formerait surtout lorsque l'azote soumis aux décharges est très pur et qu'il est en particulier exempt d'oxygène. Cette dernière condition fut contestée par F. Comte d'une part et par E. Tiede de l'autre. Ces savants croient même qu'il est impossible de reproduire les phénomènes décrits par Strutt avec de l'azote dont les dernières traces d'oxygène ont été enlevées.

Ayant à ma disposition de l'azote très soigneusement purifié en vue

<sup>(1)</sup> Phil. Mag., décembre 1913.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 19 janvier 1914, p. 177.

d'autres expériences, d'ordre spectroscopique, il me fut possible de confirmer pleinement les observations de M. Strutt. L'azote exempt de toute trace d'oxygène est transformé en azote actif sous l'action d'une décharge sans électrodes. J'ai en même temps pu observer un phénomène très lumineux qui, à ma connaissance, n'a pas été décrit jusqu'ici, phénomène s'expliquant aisément par les propriétés de l'azote actif.

L'azote a été obtenu par la méthode préconisée par Lord Rayleigh, qui consiste à ajouter à une solution de chlorure d'ammonium, chausse au bain-marie, de l'azotite de potassium en solution. Le gaz est d'abord recueilli dans un gazomètre en verre, bien étanche, d'où il est transvasé dans une série de récipients destinés à achever sa purification et à le dessécher. On l'envoie en premier lieu dans un certain nombre de tours à potasse caustique, puis dans un tube de 50cm de longueur rempli de limaille de cuivre chaussée au rouge; on le fait ensuite circuler à travers une série de slacons à acide sulfurique se terminant par un long tube contenant de l'anhydride phosphorique. Le gaz ainsi purisée est reçu dans un récipient en verre, communiquant par une soudure étanche avec un autre récipient où se trouve une certaine quantité de potassium métallique distillé. Ce dernier vase est muni de deux électrodes de platine, dont l'une est en contact avec le potassium; il est d'autre part relié, par l'intermédiaire d'un tube en U, à un ballon en verre d'environ 15cm de diamètre, soudé lui-même à la pompe de Gaede (à mercure). Les trois derniers récipients peuvent être isolés ou au contraire mis en communication par les robinets qui les séparent.

Le système ci-dessus étant bien évacué, on remplit d'azote le premier récipient, puis, ouvrant lentement le robinet, on laisse passer une petite quantité de gaz dans le second récipient; tout en chauffant celui-ci à environ 200°, d'après G. Gehlhoff, on produit une décharge lumineuse avec le potassium comme cathode. Cela amène l'absorption d'une partie de l'azote, mais cela détermine aussi la combinaison avec le potassium des derniers restes d'oxygène. Daus le gaz que j'ai préparé, ces restes devaient être bien minimes: la surface du potassium est restée en effet très brillante, malgré un nombre très considérable d'expériences. C'est de l'azote obtenu de cette façon que je me suis servi dans les expériences décrites ici.

Le ballon contenant l'azote purifié était entouré en sa partie médiane de deux spires en forte bande de cuivre; en produisant dans celles-ci des courants à haute fréquence très puissants, le champ induit détermine dans le gaz un phénomène lumineux annulaire.

Lorsque la pression à laquelle on soumet l'azote à la décharge oscillante est inférieur à 5 × 10<sup>-4</sup> mm (mesurée à la jauge de Mac-Leod), comme ce fut le cas dans les phénomènes décrits ici, l'aspect de ces derniers dépend de l'intensité du champ électrique induit.

1° Avec un champ relativement faible on obtient une décharge annulaire, dont le spectre se compose de celui de l'azote, avec, assez faible, la raie λ 546

du mercure. En refroidissant le tube en U par de l'air liquide, c'est à peine si l'on remarque cette raie.

2º Emploie-t-on au contraire un champ électrique très intense, on distingue alors quelques anneaux lumineux concentriques, de différentes teintes, à chacun desquels correspondent des spectres distincts. Le spectre du mercure apparaît aussi très net et n'est que peu affaibli par l'air liquide. Cet empoisonnement du gaz par le mercure de la pompe est, comme l'a déjà rémarqué Wachsmuth, très persistant.

En interrompant le courant dans le premier cas, nous observons le phénomène décrit par Trowbridge et par Strutt, caractérisé par une phosphorescence orange du gaz durant quelques minutes. Son spectre correspond à celui de l'azote actif de Strutt.

Par contre, en produisant un courant très intense, on observe, presque immédiatement après son interruption, quelques petites explosions lumineuses dans le gaz. Le gaz s'illumine dans cette première phase de façon beaucoup plus intense que dans la seconde (phosphorescence de l'azote); sa couleur est dans cette première partie du phénomène d'un bleu violet intense. Son spectre a pu être repéré aisément : il se compose des principales lignes du mercure. Afin d'être sûr que c'est un phénomène indépendant du circuit du courant, on éliminait toute action de ce dernier en interrompant le courant primaire tout en court-circuitant les spires inductrices, ou aussi on sortait rapidement le ballon du champ et dans les deux cas le phènomène se reproduisait encore.

Si nous nous rappelons que Threlfall a trouvé, en 1893, que, sous l'action des décharges entre une électrode de mercure et une autre, il se forme dans l'azote un nitrure explosif, et que le même nitrure prend naissance sous l'action de l'azote actif de Strutt, le phénomène que nous avons décrit peut s'expliquer par la formation de ce produit; c'est une preuve de plus que l'azote actif peut être obtenu dans l'azote pur, exempt d'oxygène.

On peut aisément calculer qu'il suffit d'une quantité de 10-0 mg de mercure pour déceler les lignes de ce métal dans les spectres du phénomène lumineux résultant de ces explosions.

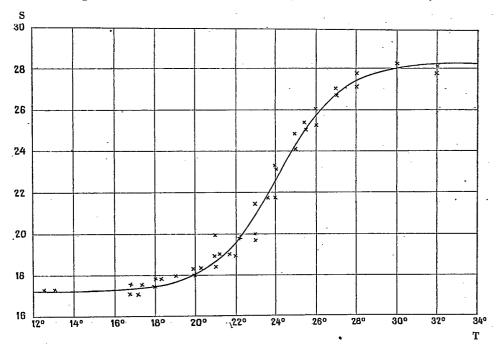
PHYSIQUE. — Sur une transformation moléculaire des couches minces étendues sur l'eau. Note de M. Henri Labrouste, présentée par M. E. Bouty.

Lorsqu'on cherche à étendre une substance solide en couche mince sur l'eau par l'intermédiaire d'un solvant volatil approprié, on constate fréquem-

ment que la substance libérée par le solvant s'agglomère immédiatement en grains visibles, épars sur une surface d'eau libre non recouverte. Tel est le cas du soufre, du triphénylméthane dissous dans la benzine. On peut cependant réaliser des couches monomoléculaires sur l'eau avec un certain nombre de corps solides, tels que l'acide palmitique, l'acide stéarique, la trilaurine, la trimyristine, la tripalmitine, la tristéarine, la tribenzoïne, l'alcool cétylique, etc.

I. Nous nous sommes demandé s'il ne serait pas possible, pour ces substances, dont la température de fusion est comprise entre 0° et 100°, d'observer, lors de leur fusion, une modification moléculaire directement perceptible, telle qu'une variation dans la grandeur de la surface qu'elles recouvrent. L'expérience a montré une action très nette et très importante de la température pour toutes ces substances, à l'exception de la tribenzoine trop volatile.

On trouve, par exemple, pour la trimyristine, déposée sur de l'eau de source par l'intermédiaire du toluène, la courbe suivante, obtenue



en portant en abscisses les températures et en ordonnées des quantités proportionnelles aux surfaces couvertes. On voit que la transformation ne se produit pas brusquement, mais s'échelonne sur un intervalle de température d'une douzaine de degrés (environ entre 18° et 31°) pour le corps cité et que cette transformation s'effectue à une température nettement différente de celle de la fusion (53° environ) du même corps pris en masse. Ajoutons qu'à 53°, on n'observe aucune variation particulière de la surface étudiée. Quant au rapport des surfaces couvertes à chaud et à froid, il est sensiblement égal à 1,6.

D'une manière plus générale, les substances citées plus haut et déposées à l'aide du toluène subissent toutes des transformations analogues, avec un rapport de surfaces dont l'ordre de grandeur est  $\frac{3}{2}$ .

II. D'autre part, nous avons trouvé, dans certains cas au moins, que le rôle du solvant n'était pas négligeable. Aussi nous sommes-nous demandé comment se comporterait la substance pure, déposée sans l'intermédiaire d'aucun solvant. Nous nous sommes encore adressés à la trimyristine et nous avons laissé refroidir de l'eau portant une couche fondue de cette substance, depuis 60° environ jusqu'à la température ordinaire. Les phénomènes ne sont pas essentiellement différents de ceux qu'on observe avec la substance déposée par le toluène; ils sont peut-être même identiques. Nous n'avons rencontré aucune anomalie appréciable à la température de 53°, tandis qu'entre 30° et 20°, la surface couverte par les molécules diminue considérablement. Si l'on réchauffe alors jusqu'à 30°, la surface augmente pour reprendre sensiblement son étendue initiale; lorsqu'on laisse de nouveau refroidir jusqu'à la température ordinaire, la surface diminue à nouveau.

En définitive, l'observation des couches monomoléculaires nous fait assister, dans le cas présent, à une transformation qui se révèle à nous par une modification dans les grandeurs géométriques elles-mêmes.

CHIMIE PHYSIQUE. — Étude calorimétrique du système eau-monométhylamine. Note de MM. E. BAUD, F. DUCELLIEZ et L. GAY, présentée par M. Haller.

Nous nous sommes proposé d'appliquer à la monométhylamine la méthode calorimétrique de détermination des hydrates indiquée par deux d'entre nous (') pour les mélanges d'ammoniac et d'eau.

<sup>(1)</sup> E. BAUD et L. GAY, Étude du système eau-ammoniac (Comptes rendus, t. 148, 1909, p. 1327).

Le maximum de la chaleur de formation d'un volume constant de ces mélanges avait lieu pour la composition de l'hydrate principal ( $^{4}$ ), soit NH $^{3}$  + H $^{2}$ O.

Mais l'eau et l'ammoniac ayant des poids moléculaires très voisins, le maximum n'est guère déplacé si l'on rapporte les quantités de chaleur à 100<sup>6</sup> ou à 1 molécule-gramme du mélange plutôt qu'à 100<sup>cm</sup>. Dans ce dernier cas, le maximum correspond à NH<sup>3</sup> + 1,109H<sup>2</sup>O; dans les deux autres à NH<sup>3</sup> + 1,025H<sup>2</sup>O.

Pour choisir entre ces différents modes de représentation celui qui est susceptible de mettre en évidence la composition de l'hydrate, nous nous sommes adressés à l'éthylamine, dont le poids moléculaire est très différent de celui de l'eau.

Des mélanges, en diverses proportions, d'éthylamine et d'eau étaient introduits dans des ampoules en verre mince terminées par deux pointes effilées qu'on scellait à la lampe,

Ces ampoules étaient ensuite brisées dans l'eau du calorimètre.

On obtenuit ainsi les chaleurs de dilution, qui toutes ont été ramenées à la température de 17°.

Si l'on porte en abscisses les teneurs moléculaires en amine pour une molécule totale des constituants et en ordonnées les chaleurs de dilution, on obtient une courbe, dont l'expression mathématique déduite de l'ensemble d'une cinquantaine de résultats est, en petites calories,

$$Q = 17730 x - 29530 x^2 + 30290 x^3 - 11855 x^4$$
.

Pour l'amine pure, x = 1 et

$$Q = 6640^{cal}$$
,

Berthelot (2) donne 6330° à la température de 19°; si l'on ramène ce résultat à 17°, on obtient 6370° al.

Nous avons, d'autre part, déterminé les densités des mélanges d'éthylamine et d'eau à l'aide d'un picnomètre dont, après remplissage, le tube

<sup>(1)</sup> C'est-à-dire celui dont la formation est accompagnée d'un effet thermique prépondérant.

<sup>(2)</sup> Thermochimie, t. II, 1897, p. 638.

effilé était scellé à la lampe (¹). La formation du mélange est accompagnée d'une contraction importante; pour le cas de l'amine et de l'eau, prises en proportions équimoléculaires, la contraction est égale au ¼ du volume initial.

La différence entre la chaleur de dilution de l'amine pure et celle du mélange nous donne la chaleur de formation de ce dernier.

Si nous rapportons ces chaleurs de formation à 100<sup>cm²</sup> du mélange, nous constatons que le maximum se produit entre les teneurs moléculaires x = 0.2 et x = 0.3.

Le maximum est donc loin de la composition équimoléculaire.

Par contre, si l'on rapporte les chaleurs de formation à une molécule totale des constituants, on arrive à une courbe dont l'équation est

$$Q = 6640 x - 17730 x^2 + 29530 x^3 - 30280 x^4 + 11855 x^5,$$

qui présente un maximum pour

$$x = 0.45$$

. et

$$Q = 1065$$
<sup>cal</sup>.

Pour les deux systèmes que nous avons étudiés jusqu'à présent, le maximum de la chaleur de formation rapportée à un nombre constant de molécules initiales correspond à la composition de l'hydrate principal (NH<sup>4</sup>OH et NH<sup>3</sup>C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>OH).

# (1) Voici quelques-uns de nos résultats :

Teneurs moléculaires	Densités à 17°,5
en aminė.	rapportées à l'eau à 4°.
0,0556	0,9682
0,1063	0,9510
ο, τ334	0,9394
0,2269	0,8977
0,3029	0,8694
0,4484	0,8184
0,5975	0,7642
0,6450	0,7530
0,8673	
0,9595	
1,0000	20

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur une nouvelle méthode de préparation de l'acide tricarballylique. Note de M. H. Gault, présentée par M. A. Haller.

J'ai montré, dans des Notes antérieures (¹), la facilité avec laquelle les éthers des acides mono- ou bibasiques α-cétoniques se cyclisent sous l'action de divers agents de condensation en conduisant aux cétolactones correspondantes. L'éther oxalacétique (I) n'échappe pas à cette règle et les recherches de Claisen (²) et de Wislicenus et Beckh (³) ont mis cette lactonisation en évidence:

La lactone oxalocitrique (II) s'obtient très aisément, à partir de l'éther oxalacétique, par action, soit de l'acétate de potassium (2), soit de l'ammoniaque ou des amines (3); elle se forme aussi dans d'autres réactions qui feront l'objet d'une Communication ultérieure. Ses propriétés (acidité, coloration par le perchlorure de fer, etc.) ont été décrites par les auteurs précédents : Wislicenus et Beckh, en particulier, ont indiqué que la lactone est un liquide bouillant sans décomposition appréciable, lorsqu'elle est pure, à 210°-216°; sous 30mm. J'ai vérifié l'exactitude de ces diverses propriétés, mais les résultats que j'ai obtenus sont en complète contradiction avec ceux de Wislicenus et Beckh sur ce point spécial de la distillation de la lactone. Le composé que j'ai préparé, en particulier, par la méthode de Claisen (lactonisation par l'acétate de potassium et purification par transformation en sel de baryum correspondant) et par la méthode de Wislicenus (transformation du sel d'ammonium de l'éther oxalacétique en sel d'ammonium de la lactone), était parfaitement pur (C pour 100, 50,72; H pour 100, 5,57, au lieu de C pour 100, 50,90; H pour 100, 5,45), et cependant je n'ai pu dans aucun cas réussir à le distiller dans les conditions indiquées par Wislicenus et Beckh, non plus que sous des pressions inférieures.

Dès que la température de distillation atteint 130°-150°, j'ai toujours

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 157, p. 135, etc.

<sup>(2)</sup> D. ch. Ges., t. XXIV, p. 120.

<sup>(3)</sup> Lieb. Ann., t. 295, p. 347.

observé une décomposition très notable, bien que limitée; puis, la pression ayant après un certain temps repris sa valeur initiale, la distillation m'a toujours fourni, outre un résidu important, un liquide bouillant sans décomposition à 200°-201° sous 13mm-14mm, c'est-à-dire sensiblement au point indiqué par Wislicenus. Cette décomposition se produit naturellement aussi lorsqu'on chauffe la lactone, dans les mêmes limites de température, à pression ordinaire : en opérant dans ces conditions, j'ai pu recueillir et analyser les gaz dégagés et vérifier qu'ils sont formés presque uniquement d'anhydride carbonique dont la teneur dans le mélange atteint en effet 70 à 80 pour 100. Le liquide obtenu dans cette distillation n'est plus la lactone oxalocitrique : il ne donne plus de coloration avec le perchlorure de fer, n'est plus soluble dans les carbonates alcalins et son analyse ne peut laisser d'ailleurs aucun doute à ce sujet. D'autre part, par saponification à l'aide des acides minéraux étendus, ce même produit fournit quantitativement l'acide tricarballylique cristallisé: l'acide obtenu du premier jet fond à 158° (') et, après qu'on l'a chauffé au bain d'huile à 170°, son point de fusion s'élève à 162°. Il résulte de là que, lorsqu'on tente de la distiller, la lactone oxalocitrique, même pure, ne se comporte pas différemment des autres termes que j'ai étudiés jusqu'à présent et se décompose intégralement. Le produit qui se forme au cours de cette décomposition et que Wislicenus et Beckh ont du confondre avec la lactone pure elle-même est l'éther propane-ααβγ-tétracarbonique (2), composé parfaitement stable, dont la formation inattendue à partir de la lactone oxalocitrique peut s'expliquer par le processus suivant :

J'ai été conduit, en effet, à admettre que, par distillation, la lactone se décompose partiellement avec mise en liberté d'alcool qui, venant se fixer sur la fraction de lactone intacte, en détermine l'alcoolyse avec élimination vérifiée d'anhydride carbonique: ceci explique à la fois le résidu très important qu'on retrouve après distillation et le faible rendement (50 pour 100) en éther propane-tétracarbonique.

<sup>(1)</sup> D. ch. Ges., t. XXIII, p. 3759; Lieb. Ann., t. 341, p. 107.

<sup>(2)</sup> D. ch. Ges., t. XXIII, p. 3759; J. pr. Ch., 2° série, t. XLV, p. 56; Ch. Soc., t. LXXIII, p. 1007; Lieb. Ann., t. 341, p. 107.

Il y a, d'autre part, parallélisme complet entre cette réaction qui permet de passer de l'éther oxalacétique à l'acide tricarballylique et celle qui conduit de l'acide pyruvique (I) à l'acide pyrotartrique (II) par l'intermédiaire de l'acide cétovalérolactone-carbonique ('):

L'éther propane-tétracarbonique qui se forme dans les conditions que je viens de décrire renferme dans sa molécule un complexe malonique : il peut, par suite, donner lieu à des réactions analogues à celles des éthers maloniques monosubstitués, et il fournit, en particulier, un dérivé sodé (²) dont j'indiquerai ultérieurement les principales réactions de condensation.

Le rendement total en acide tricarballylique calculé à partir de l'éther oxalacétique distillé est d'environ 45 pour 100. Si on le rapporte à l'éther oxalique, matière première employée pour la préparation de l'éther oxalacétique, ce rendement est de 20 pour 100; mais, comme je le montrerai dans une Communication prochaine, il peut être très notablement amélioré et le passage de l'éther oxalique à l'acide tricarballylique peut, par suite, être envisagé comme une véritable méthode de préparation de ce dernier acide.

CHIMIE ANALYTIQUE. — Nouveau procédé de recherche et détermination des hydrocarbures gazeux dissous dans les eaux minérales. Note de M. Enrique Hauser, présentée par M. Ch. Moureu.

L'extraction nécessaire pour faire l'analyse des gaz dissous s'opère dans ce procédé en partant de la considération suivante : si l'on introduit l'eau qui contient un gaz dissous dans une atmosphère qui ne le contient pas, ce gaz se dégage presque en totalité, jusqu'à ce qu'un équilibre s'établisse entre la pression partielle du gaz dégagé et celui qui reste dissous. Or, si nous avons la précaution d'ajouter à l'eau minérale un peu de lessive alca-

<sup>(1)</sup> Lieb. Ann., t. 317, p. 1; t. 319, p. 121.

<sup>(\*)</sup> D. ch. Ges., t. XXIII, p. 3759.

line, pour fixer les acides carbonique et sulfhydrique dissous, il se dégagera seulement l'hydrocarbure gazeux (méthane), qui viendra se mélanger à l'air avec lequel on aura agité l'eau, mélange gazeux qu'il suffira de conduire à un grisoumètre pour pouvoir apprécier de suite, par combustion, la présence ou l'absence des gaz combustibles.

La meilleure manière d'opérer est de remplir d'air propre un tube à deux robinets, pour prise d'échantillons de gaz, puis à déplacer partiellement cet air (de deux à quatre cinquièmes) au moyen de l'eau qu'on étudie. Comme 15 minutes d'agitation suffisent pour une extraction, un essai qualitatif ne dure pas plus de 30 minutes.

Mais cette méthode peut s'appliquer aussi avec succès à la détermination quantitative des gaz dissous, en partant des considérations suivantes. Supposons d'abord que la dissolution des gaz se fasse d'accord avec la loi de Henry.

Soient:

V le volume de l'eau employé pour l'essai, v le volume d'air employé pour l'essai, w le volume de gaz combustible extrait par agitation, v la pression de l'air v0 au moment de commencer l'essai.

Il est évident que la pression partielle du gaz combustible extrait serait

$$p = \frac{\omega}{\omega + \omega} P;$$

mais comme le volume v ne change pas, le gaz dégagé vient augmenter la pression totale dans le rapport  $\frac{v+w}{v}$ ; donc la pression relative sera

$$p = \frac{\omega}{\varrho + \omega} \frac{\omega + \varrho}{\varrho} P = \frac{\omega}{\varrho} P$$

ou simplement  $\frac{\omega}{\rho}$ , si nous prenions P pour unité. Par le même raisonnement on déduirait que cette pression partielle resterait constante dans le cas où de l'oxygène de l'air viendrait à se dissoudre dans l'eau et de l'azote à se dégager.

D'autre part, si l'on désigne par s le coefficient de solubilité du méthane dans l'eau examinée à la pression P, et si l'on représente par p'' la pression à laquelle le gaz combustible se trouve dissous dans l'eau, Vsp'' représentera le volume de ce gaz, et comme p est la pression partielle du gaz dégagé

par agitation, nous aurons

$$\hat{\mathbf{V}}sp'' = \omega + \mathbf{V}sp.$$

Or, comme dans cette équation il y a deux inconnues, s et p'', pour éliminer l'une d'elles il nous faudra une autre équation, comme conséquence d'une nouvelle détermination avec autre valeur de V; dans ce cas on aurait

d'où

$$V'sp'' = w' + V'sp',$$

$$Vsp'' = \frac{w' Vp - wV'p'}{V'(p - p')}$$

qui résout le problème dans le cas général.

Il y a tout de même un moyen plus simple de déduire p"; car si l'on fait deux extractions consécutives sur le même volume d'eau, on aurait

$$Vsp'' = w + Vsp$$
 et  $Vsp = w' + Vsp'$ .

Et si, dans ces équations, on met, au lieu de  $\omega$  et  $\omega'$ , ses valeurs p et p', il est facile de déduire que p'':p=p:p' ou  $p''=p^2:p'$ ; ce qui nous permet d'éliminer s du deuxième membre de l'équation (1) qui donnerait

(A) 
$$Vsp'' = \frac{w}{1 - \frac{p}{p''}} = \frac{w}{1 - \frac{p'}{p}} = \frac{w^2}{w - w'}$$

comme conséquence de la loi de Henry. Or, si cette loi n'était pas exactement suivie, ou si par défaut d'agitation l'équilibre de solubilité du gaz n'était pas atteint, le procédé indiqué de double extraction permettra de nous passer de son application, le volume de gaz qui reste dissous après la deuxième extraction étant assez petit pour qu'on puisse le calculer par cette loi sans erreur appréciable ou même de le négliger. En effet, la formule (A), mise sous la forme  $Vsp'' = w + w' + \frac{w'^2}{w - w'}$ , nous indique, dans son troisième terme,  $\frac{w'^2}{w - w'}$ , la valeur de cette erreur.

Dans les eaux pauvres en gaz la deuxième extraction devient inutile si l'on emploie les formules approximatives suivantes, qui donnent le volume cherché en partant des résultats d'une seule extraction. Pour déduire ces formules, des suppositions sont nécessaires : si l'on admet que p''=1, on déduit immédiatement de l'équation (1)

(B) 
$$Vs = \frac{\omega}{1 - p} = \omega \frac{\varphi}{\varphi - \omega}$$

qui nous donne une valeur minimum.

D'autre part, si, pour augmenter la teneur de l'air en gaz combustible, on opère de manière que le rapport de V à v soit assez grand pour que celui de p à p'' soit comparable à celui de p'' à P, c'est-à-dire p:p''=p'':P, on aura  $p''=\sqrt{Pp}=\sqrt{p}$ , puisque P=1, et la formule (A) deviendra

(C) 
$$Vsp'' = \frac{\omega}{1 - \sqrt{p}} = \omega \frac{v}{v - \sqrt{v\omega}}$$

qui, dans le cas supposé où p'' < 1, nous donnera une valeur maximum pour le volume des gaz dissous. Voici les résultats obtenus par l'application de cette méthode:

Volume

	Nombre	Formule	par litre d'eau, de méthane dissous, réduit	
Eaux de	d'extractions.	employée.	à 0° — 760 <sup>mm</sup> .	Différences.
Tona Roqueta	2	. (A)	14,30	<b>»</b>
Arechavaleta	I	(B) (C)	1,74 } 1,85 }	0,11
Chiclana (Fuente Armaga)	I	(B) (C)	0,791 (	0,054

J'ai appliqué cette méthode à l'étude de la solubilité du méthane dans l'eau, avec des résultats numériques compris entre ceux de Bunsen et de Winckler.

De plus longs détails de cette méthode seront donnés dans un Mémoire à part.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Observations sur le fibrinogène et le plasma oxalaté.

Note de MM. M. PIETTRE et A. VILA, présentée par M. E. Roux.

On sait que le plasma oxalaté, spontanément incoagulable, coagule et produit de la fibrine par addition de sel de calcium ou de sérum, même décalcifié (Arthus et Pagès, Peckelharing, Hammarsten).

Nous avons observé une coagulation analogue, avec le plasma et les solutions de fibrinogène, quand on change la réaction du milieu, dans des conditions que nous allons déterminer.

I. En premier lieu nous allons étudier le fibrinogène préparé suivant la méthode d'Hammarsten (¹), avec du sang de cheval recueilli dans les

<sup>(1)</sup> HAMMARSTEN, Zeit. für physiol. Chem., t. XXVIII.

meilleures conditions habituelles de technique, grâce à l'obligeance de M. Frasey de l'Institut Pasteur.

Au sortir de la jugulaire, on laisse couler dans un flacon stérile 950cm³ de sang sur 50cm³ d'eau contenant 25 d'oxalate de sodium. Le liquide après centrifugation donne un plasma limpide à réaction nettement alcaline. Cette alcalinité, mesurée à la touche sur un papier de tournesol sensible, teinte lilas, correspond à 15,6 de soude Na OH par litre de plasma.

Une série de précipitations, avec la solution saturée de chlorure de sodium exempt de calcium, suivies de redissolution dans l'eau distillée, permettent d'obtenir du fibrinogène aussi pur que le comporte la technique du savant physiologiste suédois. Le fibrinogène de la quatrième précipitation est redissous dans de l'eau alcalinisée par  $0^{\rm cm^3}$ , 5 de soude  $\frac{\rm N}{10}$ , teneur bien inférieure à l'alcalinité du sang. Cette solution coagule par la chaleur à  $52^{\rm o}-53^{\rm o}$  et à froid par le sérum, mais ne coagule pas spontanément ni par addition de chlorure de calcium.

Sur cette liqueur nous avons étudié l'action des acides en prenant comme agent l'acide oxalique. Ce choix exclut le calcium et par conséquent la formation et l'intervention de fibrine-ferment dans la coagulation qui s'ensuit.

L'addition d'une goutte d'acide  $\frac{N}{10}$  à  $1^{\text{cm}^3}$  de solution concentrée récente de fibrinogène (5 à 8 pour 1000) produit instantanément une prise en masse brutale; l'organisation fibrineuse est immédiate, suivie presque aussitôt de rétraction avec expulsion de liquide clair.

Le caillot est formé de fins trabécules qui s'anastomosent et adhèrent fortement aux parois des vases. Au microscope, on observe l'existence de longs filaments feuilletés, soudés les uns aux autres en un réseau très serré, tout à fait semblable d'aspect à ceux de la fibrine naturelle.

Après un certain temps de contact, on peut exprimer le caillot de son sérum; il se réunit en une masse blanche d'aspect nacré se laissant comprimer, puis revenant à son volume primitif grâce à son élasticité. Les caractères de solubilité sont également ceux de la fibrine typique: mis en suspension dans l'eau salée à 1-2 pour 100 de NaCl ou même dans les alcalis et acides dilués, il reste intact et conserve ses propriétés physiques.

Pour être bien observée, la formation de la fibrine par l'action des acides sur le fibrinogène exige des précautions. L'importance de la concentration en fibrinogène d'une part et du titre acide d'autre part résulte des expériences ci-après :

Une liqueur de préparation récente contient os, 35 de fibrinogène et 2<sup>g</sup>, 65 de Na Cl pour 100<sup>cm²</sup>. A 1<sup>cm²</sup> de cette solution on ajoute 0<sup>cm²</sup>, 10

d'acide oxalique  $\frac{N}{100}$ , rien ne se produit; o<sup>cm³</sup>, 15 détermine un léger trouble; o<sup>cm³</sup>, 20 donne un trouble blanchâtre qui s'organise en formant le réseau fibrineux décrit plus haut. Au delà, le rendement en fibrine va en s'amoindrissant avec des proportions croissantes d'acide et devient nul avec  $\mathbf{r}^{cm³}$  d'acide  $\frac{N}{100}$ .

Tout de suite après sa formation, le caillot fibrineux est sensible à l'action d'un excès d'acide ou d'alcali; dans les deux cas il y a redissolution.

En opérant avec des solutions riches en fibrinogène et avec les doses convenables d'acide, le produit de la redissolution dans l'excès de réactif donne naissance après quelques heures à un gel permettant le retournement du vase. C'est le fait qu'observa Mittelbach (¹), sans poursuivre la formation de fibrine, en ajoutant de l'acide acétique à 50 pour 100 dans une solution concentrée de fibrinogène.

Les acides minéraux, chlorhydrique, sulfurique, comme les acides organiques et l'acide carbonique, peuvent transformer le fibrinogène en fibrine. Quand un excès d'acide empêche la coagulation, la saturation de l'excès par une base redonne le caillot fibrineux.

Les préparations anciennes de fibrinogène présentent des coagulations moins typiques.

II. Les plasmas oxalatés donnent lieu à des observations identiques.

En ajoutant avec précaution de l'acide chlorhydrique normal à 10° de plasma, ce liquide, clair tant que la réaction reste alcaline ou neutre, se trouble dès que l'on dépasse de quelques dixièmes de centimètre cube la neutralité.

Après quelques heures le trouble est complètement organisé en fibrine qu'on peut isoler laver et peser.

Comme pour les solutions de fibrinogène, un excès d'acide (ici 1<sup>em</sup> à 1<sup>om</sup>,5 d'acide normal pour 10<sup>em</sup> de plasma) fait succéder au trouble une parfaite limpidité mais le lendemain le liquide est transformé en gel.

Dans du plasma qu'on a obtenu neutre et limpide comme il est dit plus haut l'addition de chlorure de sodium suffit à déterminer la formation de fibrine.

Pour 10 cm² de plasma, neutralisé par o cm², 35 environ d'acide normal, des

<sup>(1)</sup> MITTELBACH, Zeit. für physiolog. Chem., t. XIX.

doses de 2, 4, 6, 8<sup>cm²</sup> de solution saturée de chlorure de sodium ont donné respectivement o<sup>g</sup>,023; o<sup>g</sup>,025; o<sup>g</sup>,040; o<sup>g</sup>,045 de fibrine.

Ces remarques sur l'action des acides permettent d'interpréter les résultats obtenus par plusieurs auteurs au cours de leurs recherches sur le fibrinogène. On trouve ainsi que le fibrinogène s'obtient dans le procédé de M. Mellanby ('), parce que la réaction reste neutre ou alcaline par suite de la faible quantité d'acide acétique introduit dans le plasma dilué fortement, et que de la fibrine résulte de la réaction nettement acide du milieu dans la technique de dosage du fibrinogène de MM. Doyen, Morel et Peju (2).

En résumé, les acides étendus ont la propriété de transformer le fibrinogène du plasma ou des solutions en une matière qui possède tous les caractères classiques de la fibrine : propriétés physiques, insolubilité dans l'eau, dans les solutions salées, alcalines ou acides étendues.

Cette transformation se produit au sein de matériaux décalcifiés dans des conditions où le phénomène ne peut être attribué à un ferment coagulant.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — L'influence des acides sur l'activité de la maltase dialysée. Note de M. W. Kopaczewski, présentée par M. E. Roux.

Au cours de nos recherches sur la dialyse de la maltase (3) nous avons constaté que la dialyse enlève à la maltase de kôji (takadiastase du commerce) 94,5 pour 100 de ses matières solides et 74,4 pour 100 des cendres. Nous avons pensé que lorsqu'on étudie l'activité de la maltase en présence des acides, il était probable qu'une si grande quantité d'impuretés devait avoir une certaine influence sur les quantités optimales des acides à employer. Il fallait donc, pour préciser les conditions exactes de l'activité diastasique, chercher un moyen de rendre négligeables les impuretés qui accompagnent toujours les préparations des diastases.

Il était surtout intéressant de voir si les différences établies pour certains acides entre leurs propriétés activantes pour la maltase et leurs propriétés physico-chimiques persistent lorsqu'ils agissent sur la maltase dialysée; en d'autres termes, si l'activité de la maltase dépend exclusivement des

<sup>(1)</sup> Mellanby, The Journal of Physiologie, 1905, p. 30.

<sup>(2)</sup> Doyen Morel et Peju, C. R. Société de Biologie, t. LVIII, 1905.

<sup>(3)</sup> Annales de l'Institut Pasteur, t. XXVII, 1913, p. 523 et suiv.

concentrations en ions H:, ou bien, si la nature des anions auxquels les radicaux acides sont liés n'est pas sans influence.

Pour la technique des expériences, ainsi que pour les propriétés des produits employés nous renvoyons à nos travaux précédents (¹).

Voici les principaux résultats obtenus avec les acides présentant les différences les plus marquées :

	Con	centrations optim	ales pour la maita	ıse
Nºs.	Acides.	non dialysée.	dialysée.	
1	Chlorhydrique	1/160 N	1/600 N	
2	Sulfurique	1/170	1/725	
$\frac{2}{3}$	Phosphorique	1/25	1/125	
4	Formique	1/6o	1/125	
5	Acétique	1/35	1/50	
6	Monochloracétique	1/150	1/200	
7 -	Dichloracétique	1/200	1/500	
8	Trichloracétique	1/250	1/625	
: 9:	Propionique	1/20	1/25	
10	Butyrique	1/10	1/10	
11	Oxalique	1/150	1/650	

Les résultats ci-dessus montrent que, dans le cas de la maltase dialysé, l'optimum de l'activité se trouve, en général, réalisé avec des doses d'acides inférieures à celles nécessaires à l'activation de la maltase non dialysée. En effet, la solution non dialysée présente son activité maximale dans un milieu d'une acidité 1/170N pour l'acide sulfurique, tandis que pour la solution dialysée son activité maximale apparaît en présence d'une concentration 1/725N pour le même acide.

En prenant l'acide chlorhydrique comme base des calculs et en rangeant les autres acides suivant leur activité, nous verrons que pour tous les acides les différences entre leurs propriétés physico-chimiques et leur influence sur l'activité de la maltase dialysée sont les mêmes que pour la maltase non dialysée.

Si l'on calcule, suivant la formule

 $[H \cdot] = \sqrt{K.\text{concentration d'acide}}$ 

les concentrations en ions H. pour les doses optimales des acides étudiés, calculs rendus possibles, grâce à l'élimination des différents sels, on

<sup>(1)</sup> Zeit. f. physiol. Chemie, t. LXXX, 1912, p. 182; Annales de l'Institut Pasteur, loc. cit.

constate que  $P_{\rm H} = \log[H\cdot]$  varie de 2,80 (pour l'acide trichloracétique) à 6,97 (pour l'acide acétique) suivant la nature de l'acide employé.

De l'ensemble de ces faits, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1º L'influence des acides sur l'action de la maltase ne s'explique pas exclusivement par la concentration en ions acides; la nature des anions est un facteur non négligeable. Ces faits sont d'ailleurs en conformité avec ceux qui ont été signalés pour d'autres diastases, telles que la sucrase et la peroxydiastase (¹).

2° Pour bien préciser les conditions d'activité de la maltase, il faut opérer avec des solutions dialysées.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Sur la teneur en acides gras et en cholestérine des tissus d'animaux à sang froid. Note de M<sup>lle</sup> Jeanne Weill, présentée par M. Dastre.

Dans le système nerveux et les organes glandulaires des Mammifères, la proportion d'acides gras fixes et de cholestérine oscille peu autour d'une valeur constante pour chaque tissu [constance lipocytique (Mayer et Schaeffer)]; j'ai montré, d'autre part, avec Terroine, que cette constance n'était pas modifiée au cours d'états physiologiques variés (inanition, digestion, suralimentation), en particulier dans le foie. Or, chez les quelques animaux à sang froid qu'ils ont étudiés, Mayer et Schaeffer n'ont pas trouvé une teneur des tissus en acides gras et en cholestérine aussi fixe que chez les Homéothermes, sauf chez les animaux inanitiés (Couleuvre); de plus, chez l'Anguille, ils ont observé des variations saisonnières. Il importait de vérifier l'existence de ces variations.

J'ai repris systématiquement, à ce point de vue, l'étude des Poikilothermes et fait des analyses de tissus dans certaines espèces choisies parmi les Reptiles, Batraciens, Poissons, Mollusques et Crustacés. Voici les premiers résultats de cette étude:

# I. Localisation des réserves de graisse chez les différentes espèces :

Poissons. — En examinant les analyses de Payen, Balland, Atwater, Almèn, etc., on voit que la quantité totale de corps gras contenue dans l'animal entier est très

<sup>(1)</sup> G. Bertrand, M. et Mme Rosenblatt, Ann. de l'Inst. Pasteur, 1909, 1913.

variable suivant l'espèce (par exemple Carpe, Maquereau, riches en graisse; Tanche, Sole, pauvres en graisse); on voit aussi (Hjort et Lea, Fage et Legendre) que, dans une même espèce, les différents individus sont inégalement riches en corps gras à divers moments.

Si l'on examine la répartition des acides gras et de la cholestérine entre les différents tissus, on constate : 1° que dans les diverses espèces la répartition est différente. On peut distinguer plusieurs types : dans certaines espèces (Carpe, Truite), l'accumulation des graisses se fait surtout sous la peau et dans les muscles, moins dans le foie; dans d'autres (Merlan, Sole), elle se fait dans le foie, non dans les muscles ni sous la peau; dans d'autres enfin (Maquereau) elle se fait et dans les muscles et dans le foie.

			et tissu eutané.	Mu	scle.	Fo	ie.
-						Acides gras,	
$I. \left\{ egin{array}{l} Cyprinus\ carpio\ .\ Trutta\ fluvialitis\ . \end{array}  ight.$	novembre novembre	16,93	0,87	39,31	0,29	8,92 $10,32$	0,68
II. Gadus merlangus. Solea vulgaris	janvier novembre	4,31 0,80	0,99 0,36	2,69 1,93	0,21	80,26 46,43	0,54 0,47
III. Scomber scombrus.	décembre	52,04	0,36	60,92	0,28	40,73	$_{2}, 3_{7}$

Dans les espèces considérées, les variations saisonnières d'un même organe peuvent être extrêmement considérables, comme certains auteurs l'ont indiqué (Deflandre, Polimanti). J'ai entrepris l'étude systématique de ces variations saisonnières en pratiquant dans toutes ces espèces des dosages aux différents moments de l'année. La teneur en acides gras et en cholestérine paraît varier avec la reproduction et l'alimentation.

### II. TENEUR DES DIFFÉRENTS TISSUS EN ACIDES GRAS ET EN CHOLESTÉRINE:

Poissons. — Si l'on compare entre eux les différents tissus au point de vue des variations de proportion des corps examinés, on constate que certains tissus, comme le rein, présentent, toujours dans une espèce donnée, une proportion relativement fixe d'acides gras et de cholestérine; au contraire et même chez les individus où il n'y a pas accumulation de réserves, les muscles et le foie présentent de grandes variations dans leur teneur en acides gras et en cholestérine.

Cyprinus carpio à diverses époques.

· · · R	ein.	Foi	е.	Mus	cles.
Acides gras.	Cholestérine.	Acides gras.	Cholestérine.	Acides gras.	Cholestérine.
11,30	1,48	7,59	0,51	<b>»</b> .	»
9,43	1,27	8,92	1,18	30,91	0,49
12,38	1,62	16,84	0,66	13,77	0,43
»	»	5,29	0,51	7,23	0,27

Batraciens. Reptiles. — Chez la Tortue, la Grenouille, etc., on constate de même que le rein et le poumon ont une composition constante en acides gras et en cholestérine. Le foie, au contraire, présente des variations de grande amplitude.

Testudo græca.

Rana esculenta.

Re	in.	Fe	Foie Rein. Foi		pie Rein. Foie.		Rein.		oie.
Acides gras.	Choles- térine.								
12,0	1,20	30,81	$_{1,69}$	10,98	1,52	7,57	1,93		
11,62	1,48	18,25	2,05	12,99	r,6o	17,98	2,72		
11,48	1,12	. »	•))	»	<b>»</b>	13,20	2,70		

Chez les Mollusques et les Crustacés que nous avons examinés (Pecten, Anodonte, Homard, Écrevisse), la composition des muscles est assez constante; au contraire, celle de l'hépato-pancréas varie beaucoup; chez les Crustacés, comme l'a vu Dastre, cet organe paraît être celui dans lequel s'accumulent les réserves.

	Pecten Jacobæus.				Écrevis	se ( <i>Astaci</i>	us fluviat	tilis).	
	Hépato-p	ancréas.	Musc	les.		Нераго-р	ancréas.	Mus	cles.
	A.G.	. <b>C</b> .	A. G.	C.		A. G.	C.	A. G.	C.
Octobre	56,85	0,55	3,23	0,37	Octobre.	43,34	1,06	3,21	0,49
, n	. 29,42	•	3,93	0,47	»	30,68	0,62	3,55	
Janvier	40,30	0,80	3,42	0,38	»	19,31	0,59	3,75	0,55
-				•	Janvier	6, 29	0,51		

Homard (Homarus vulgaris).

	Hépato-p	ancréas.	Mus	cles.
	A. G.	C.	A.G.	C.
Juillet	49,95	0,72	3,54	0,44
»	24,91	0,79	3,82	0,33
Janvier	5,36	0,54	2,43	0,37
»	5,59	0,81	2,88	0,42

On voit d'ailleurs qu'il n'y a pas de différence systématique, au point de vue de la composition en corps gras, entre espèces vivant dans l'eau douce ou l'eau de mer.

Dès à présent les premiers résultats montrent que, au point de vue de la fixité de la composition en acides gras et en cholestérine, tous les tissus ne se comportent pas de même chez les Homéothermes et les Poikilothermes. Certains tissus des Poikilothermes (reins) présentent une composition assez fixe comme ceux des animaux à sang chaud. Mais d'autres tissus glandulaires sont au contraire inconstants chez les animaux à sang froid; par exemple, tandis que la graisse ne paraît pas pouvoir être mise en réserve à l'état normal dans le foie des Mammifères, il peut s'en accumuler des quantités considérables à l'état d'enclaves dans le foie ou l'hépato-pancréas des animaux à sang froid. Ajoutons que la teneur en eau des tissus à composition variable est elle-même très peu fixe.

GEOLOGIE. — Sur la tectonique de la sierra de Majorque (Baléares). Note de M. Paul Fallot, présentée par M. Pierre Termier.

Toute la longueur de la côte septentrionale de Majorque est occupée par une chaîne de montagnes dont la largeur atteint 14km à 18km et dont les plus hauts sommets dominent directement la mer.

Mes études ont porté, cette année, sur le tiers occidental de cette sierra, entre Soller et Andraitx. Dans cette région, Hermite et Nolan avaient signalé aux environs d'Estallenchs, entre la côte et la ligne de faîte (900<sup>m</sup> environ), la succession suivante : Trias inférieur, Trias supérieur, Jurassique inférieur, Tertiaire, puis Trias inférieur, Trias supérieur et Jurassique. Ils expliquaient ce retour d'assises plus anciennes par des failles. En 1909, W. Collet (¹) y vit la marque d'une « structure en écailles ». L'étude détaillée de la chaîne m'a amené à attribuer à cette superposition anormale une amplitude beaucoup plus grande.

En effet: derrière la ligne de faîte, deux rios (les torrents de Puigpuñent et d'Esporlas) prennent naissance et se dirigent vers la plaine qui borde le pied sud de la Sierra. Leurs bassins de réception sont très rapprochés et, seul, un col étroit et bas les sépare. Mais leurs cours s'écartent, s'incurvent et isolent entre eux l'important massif de Ram (832<sup>m</sup>).

<sup>(1)</sup> L.-W. Collet, Quelques observations sur la géologie de la sierra de Majorque (Arch. Sc. phys. et nat. Genève, t. XXVII, nº 6, 1909, p. 598-615).

C. R., 1914, 1° Semestre. (T. 158, N° 9.)

Le bassin de réception du Torrent de Puigpuñent montre de bas en haut la succession suivante : Néogène puissant, lame Jurassique (60<sup>m</sup>-80<sup>m</sup>), Trias inférieur, Trias supérieur et Jurassique. En son centre se dresse un cône de terrains néogènes couronné par un témoin de Jurassique : le Puig Fatima. Sur le bord nord-ouest de cette fenêtre, un peu de Tertiaire est superposé à la lame de Jurassique. Le Trias inférieur est, par contre, écrasé.

Le bassin de réception du Torrent d'Esporlas montre la même succession. Le col qui le sépare de celui de Puigpuñent est formé par un débris de la lame de Jurassique, reposant « en pont » sur le Néogène. Enfin, par une troisième fenêtre, le Néo-

gène apparaît au sud du massif de Ram.

La lame intermédiaire de Jurassique se retrouve sur le versant nord de l'île, entre Estallenchs et Bañalbufar. Son allure vers l'Est et l'Ouest est encore inconnue.

Le Néogène affleure autour du massif triasique et jurassique de Ram à la faveur d'un bombement transversal par rapport à la chaîne; mais les couches s'abaissant vers l'Est et l'Ouest, il s'enfonce « en tunnel » sous la série charriée qui forme, dans la région occidentale, des sommets de 400<sup>m</sup> à 500<sup>m</sup> et se complète, en face de Galilea, par le Nummulitique recouvrant, en transgression, le Tithonique et le Néocomien. En ce point, un lambeau de calcaire superposé au Nummulitique présente tous les caractères des dépôts jurassiques. Grâce à l'inclinaison constante de la carapace vers l'Ouest, le Nummulitique vient constituer la majeure partie de la côte du promontoire de Andraitx, où il alterne, en structure imbriquée à pendage sud-est, avec le Grétacé et le Jurassique.

Au sommet de la sierra de Garrafa et de la Mola de Son Vich, deux nouveaux lambeaux de Jurassique semblent reposer sur ces terrains. A 6km plus au Sud, la vallée longitudinale de Valldurgent suit une ligne de contact anormal qui fait chevaucher localement le Crétacé et le Nummulitique de la nappe par le Jurassique de la sierra Burgesa, et où l'ensemble des couches pend au Sud-Est. Si l'existence des « témoins » de Garrafa, de Son Vich et de Galilea se vérifie, ce sera sans doute à l'accident de Valldurgent qu'il faudra rattacher le nouvel élément tectonique qu'ils semblent représenter.

Les charriages peuvent se suivre à l'est du Ram, quoique avec moins de précision. C'est ainsi qu'on retrouve le Néogène de la fenêtre d'Esporlas sur la côte nord, où il constitue la dépression de Bañalbufar, et s'abaisse jusqu'au niveau de la mer sous les massifs secondaires de Planas et des Corals-Fals.

Un brusque relèvement d'axe le porte à 300<sup>m</sup> d'altitude du col d'Esporlas. Des grès ou des marnes néogènes qu'on trouve au flanc du Piug Claret, sous le Trias de la Mola de son Patx puis le long de la route de Deya, semblent jalonner cette surface de charriage. Ce dernier gisement montre moins nettement la superposition du Secondaire au Tertiaire; pourtant déjà en 1834, La Mormora y avait signalé « ces relations de contact fort remarquables avec des roches plus anciennes ». Enfin, cette bande de Néogène se poursuit en passant par le village de Deya, jusqu'à la Muleta près du Port de Soller.

Sans préciser davantage pour cette dernière partie de la chaîne, on peut conclure à l'existence de phénomènes de charriages dans la cordillère de Majorque. Leur amplitude, repérée par la fenêtre la plus éloignée atteint 10km; mais, toutes les couches plongeant sous la plaine quaternaire qui traverse l'île, ce n'est que l'étude des montagnes du bord méridional de cette plaine qui permettra de la déterminer. M. Darder Pericas ('), tout en considérant la sierra principale comme étant autochtone, vient précisément de décrire des recouvrements au sud-ouest de Majorque; mais on ne peut encore préjuger de leurs rapports avec les accidents que je viens de décrire.

GÉOPHYSIQUE. — Essai d'une théorie physique de la formation des océans et des continents primitifs. Note de M. EMILE BELOT, présentée par M. Pierre Termier.

Sur la Terre et sur Mars, la surface des océans est beaucoup plus grande dans l'hémisphère austral que dans l'autre. Sur la Lune, le volcanisme est beaucoup plus intense au Sud qu'au Nord; et l'on peut penser qu'il y a là un indice d'une semblable inégalité dans la répartition, à l'origine, de l'eau sur la Lune.

Cette condensation unipolaire de l'eau sur la Terre, la Lune et Mars s'explique facilement si l'on admet la translation relative de ces trois astres dans la nébuleuse primitive, la direction de cette translation étant celle de la partie nord de leurs axes.

En effeţ, sur la Terre, toute l'eau des océans, correspondant à une épaisseur moyenne de 3600<sup>m</sup>, était à l'origine dans l'atmosphère tant que la température du noyau terrestre dépassa 364°, température critique de l'eau. L'atmosphère exerçait alors sur le noyau une pression de 360 atmosphères. La résistance due à la translation sud-nord de la Terre primitive dans la nébuleuse eut trois effets principaux :

1º Le projectile terrestre plastique s'est aplati en avant de sa trajectoire (dépression de 3500<sup>m</sup> de l'océan Arctique) et formé en pointe en arrière (Antarctide haute de plus de 3000<sup>m</sup>);

2º La rotation plus enrayée au pôle Nord qu'au pôle Sud a donné une torsion à tous les reliefs dans le sens d'une rotation vers l'Est de leurs par-

<sup>(1)</sup> Bartholome Darder Pericas, Los fenomenos de corrimiento en Felanitx (Mallorca) (Trabajos del Museo nacional de ciencias naturales: seria geologica, nº 6, 9 p., 4 pl.; Madrid, 31 octobre 1913)

ties australes. J'ai déjà noté ces divers traits des reliefs dans mon Essai de Cosmogonie tourbillonnaire. Sur la Lune, la torsion vers l'Est est à peine visible sur les alignements de cirques austraux, parce que la rotation est faible : mais la dépression boréale de la mer des Pluies correspond à notre océan Arctique.

3° A l'extérieur de l'atmosphère primitive de la Terre, le frottement sur la nébuleuse déterminait une circulation générale dans le sens NS, circulation qui se fermait à la surface du noyau par des courants SN.

Cette circulation toroïdale a été démontrée et étudiée par M. Boussinesq dans le cas d'une goutte d'eau tombant dans un liquide.

Autour du pôle Sud, cette circulation atmosphérique déterminait des courants verticaux descendants et froids; et, après réchauffement sur le noyau, des courants ascendants et chauds autour du pôle Nord. C'est donc autour de l'Antarctide que la température tomba d'abord au-dessous de 364º et que put alors se produire une condensation d'eau abondante correspondant à la différence des pressions de 360° et 194° (pression critique à 364°). Le volume d'eau de cette condensation correspond ainsi à une épaisseur moyenne de 1660<sup>m</sup>. L'eau sous pression put alors former sur le noyau des scories silicatées relativement fusibles ainsi que Daubrée l'a montré: ces scories furent poussées vers le Nord par les courants des océans en formation. Près du pôle Sud, ces courants Sud-Nord avaient une vitesse trop grande pour permettre le dépôt ou l'arrêt de matériaux solides: l'élargissement vers le Nord des parallèles qui correspondent à la section d'écoulement des océans diminue la vitesse de leurs courants et permet alors vers la latitude  $\lambda_1 = 50^{\circ}$  (latitude du sud de la Nouvelle-Zélande: 48°; moyenne des latitudes du cap Horn et du Cap: 45°) la formation de môles résistants, pointes australes des continents futurs. Par un mécanisme analogue à celui qui forme les deltas des fleuves, les courants océaniques SN, rencontrant ces môles, les contournent en se bifurquant en forme de V ouverts vers l'équateur. A l'intérieur des branches de chaque V, la vitesse réduite par les tourbillons permet l'agglomération des matériaux solides : D'où la forme en pointe vers le sud des continents austraux et des presqu'îles, effet direct de la condensation des eaux océaniques autour de l'Antarctide. Dans l'hémisphère austral, la largeur l des continents, mesurée sur chaque parallèle, augmente donc quand la latitude à diminue. Un régime permanent de la vitesse des courants océaniques vers le Nord peut donc s'établir pendant une assez longue période. Exprimons que cette vitesse est constante, le rayon de

chaque parallèle étant cos à,

$$(1) l = 2\pi(\cos\lambda - \cos 50^{\circ}),$$

En admettant une profondeur moyenne constante des océans aux diverses latitudes, la condition (1) exprime que, dans l'hémisphère Sud, la largeur des océans mesurée sur chaque parallèle est constante et égale à la longueur du parallèle  $\lambda_1 = 50^{\circ}$ .

A l'Équateur le régime permanent des courants amènera toujours une quantité de matériaux mesurée par la largeur équatoriale  $l_i$ :

(2) 
$$l_1 = 2\pi (1 - \cos 50^{\circ}) = 2\pi \cos \lambda_2$$
.

Ces matériaux poussés vers le pôle Nord conserveront leur largeur  $l_1$ . Car si les courants SN tendent à s'accélérer par le rétrécissement des parallèles, une partie de leur eau se vaporise et rentre dans la circulation atmosphérique; le régime de vitesse des courants peut donc rester permanent. La condition (2) exprime que, dans l'hémsiphère nord, la largeur des continents mesurée sur chaque parallèle est constante et égale à cette largeur à l'équateur. On peut alors calculer la latitude  $\lambda_2$  où la ceinture des continents est continue: on trouve  $\lambda_2 = 69^{\circ}24'$ , ce qui correspond à la réalité puisque le détroit de Behring est à la latitude de  $66^{\circ}33'$ .

Vérifions les deux lois (1) et (2) en considérant les mers ayant plus de 2000<sup>m</sup> de profondeur (correspondant à 194<sup>atm</sup>):

Cette vérification très approchée montre que, depuis la distribution primitive des matériaux solides par les océans, les mouvements épirogéniques se sont compensés en moyenne sur chaque parallèle et n'ont modifié la répartition des mers et des terres qu'au-dessus du niveau — 2000<sup>m</sup>.

En même temps sont expliquées l'extension des boues terrigènes jusque vers  $\lambda_i = 50^{\circ}$  sur les fonds de l'océan austral, et l'orientation méridienne des géosynclinaux de l'hémisphère sud.

<sup>(1)</sup> Proportion des mers sur chaque parallèle.

HYDROLOGIE. — De l'importance du dosage des chlorures pour la surveillance et l'appréciation des eaux d'alimentation. Note de M. F. Malmejac, présentée par M. Charles Moureu.

De tous les corps que les eaux peuvent dissoudre ou véhiculer, le plus constant, pour une eau donnée, est incontestablement le chlore. Nous vou-drions souligner, dans cette première Note, la grande place que son dosage devrait occuper dans la surveillance des eaux d'alimentation.

Comment le chlore est-il apporté à l'eau?

- 1º Par les terrains que les précipitations atmosphériques traversent dès qu'elles arrivent au contact du sol.
  - 2º Par les déchets de la vie.

Dans le premier cas, pour une eau donnée, l'apport du chlore est sensiblement constant et généralement minime, de 3<sup>mg</sup> à 20<sup>mg</sup>, sauf au voisinage des côtes et pour certains puits artésiens très profonds, où l'on en trouve jusqu'à 1<sup>g</sup>.

Dans le second cas, l'apport du chlore est essentiellement variable et accidentel, mais le plus souvent considérable.

En comparant ces deux faits: constance du chlore géologique et apport accidentel du chlore accompagnant les déchets de la vie, on saisit déjà toute l'importance du dosage des chlorures par la surveillance des eaux.

Voyons ce que donne son application.

I. Expériences montrant la concomittance de l'apport accidentel des chlorures avec celui des matières organiques d'origine animale (¹). — A. Village de E.... Eau de pluie. Nappe superficielle.

Mois et jours	28/8.	15/10.	4/12.
Matières organiques en O (milieu alcalin)	. 3,36	2,20	0,95
Chlorures en NaCl	38,1	29,25	27,6

B. Ville de C.... Eau de nappe. Calcaire fissuré.

Mo's et jours	26/1.	5/3.	20/5.	19/7.
Matières organiques en O (milieu alcalin).				
Chlorures en NaCl	40,95	29,9	40,95	38,1

<sup>(1)</sup> Tous les résultats chimiques sont exprimés en milligrammes par litre.

C. Ville de L... Eau de nappe. Calcaire argileux.

Mois de juin le	1.	5.	10.	15.	20.	25.	30.
Matières organiques en O							
(milieu alcalin)	0,96	0,96	0,96	1,00	Ι, ΓΙ	1,11	0,96
Chlorures en NaCl	64,35	.64,35	64,35	64,35	64,35	64,35	64,35

D. Ville de O.... Eau de pluie recueillie dans des citernes.

Ces eaux ont été prélevées, le même jour, dans des citernes semblables et semblablement placées dans un même terrain, mais plus ou moins protégées.

Pour toutes les eaux A, B, D (1,4,6,8) l'analyse complète a nettement montré l'origine animale des matières organiques.

II. Expériences montrant la concomittance de l'apport accidentel des chlorures avec celui des germes. — a. Eau de nappe superficielle. Sol servant à la culture intensive avec épandage. Sous-sol : calcaire fissuré.

Moyenne de 20 analyses dont 10 faites avant et 10 après épandage.

	Avant épandage.	Après épandage.
Matières organiques en O (milieu alcalin)	. 2,4	4,9
Chlorures en Na Cl		97,00
Germes par C <sup>3</sup>		3,200
Coli par litre		1,000

β. Ville de B.... Nappe superficielle non protégée.

Pour cette eau, nous procédons journellement, pendant 6 mois, au dosage des chlorures, et nous faisons, dans ce même laps de temps, neuf numérations de germes et neuf recherches de coli.

Il serait superflu de rapporter ici tous ces dosages de chlorures; nous n'indiquerons leur taux que pour les jours où la numération des germes a été faite.

```
30/6.
                                                                   18/5.
                                                      31/3.
                                                            15/4.
                       2/1. 14/1.
                                   27/1.
       Mois et jours....
                                                                         1030
                                                      1070
                                                            1053
  Chlorures en NaCl. 1021 1082
                                                1070
                                   1070
                                         1070
                                                      3300
Germes par cm<sup>3</sup>.... 2200 5600
                                   4900 2950
                                                3500
                                                            3100
                                                     prés. prés. néant néant
Coli. ..... néant prés. prés. prés.
                                               prés.
```

La teneur en chlorures, qui était de 1021 du 2 au 13 janvier, est brusquement passée le 14 à 1082; il n'était pas douteux qu'une souillure venait d'arriver à la nappe; l'examen bactériologique fait sur place, immédiatement après le dosage des chlorures, ne laisse aucun doute à cet égard.

Toutes ces expériences, qu'il faut multiplier avant d'en généraliser les résultats, montrent que les variations du taux des chlorures dans une eau sont le plus souvent liées à celles des matières organiques d'origine animale et des germes, mais qu'il n'y a aucun rapport fixe à établir entre ces éléments d'appréciation.

Jusqu'à ce jour, pour quelques rares grandes villes, la surveillance des eaux s'est exercée avec toutes les armes dont la Science dispose, ce qui est parfait mais très onéreux. Dans la majorité des petites villes et dans tous les villages, aucune surveillance n'existe; elle y serait cependant le plus souvent utile. On peut craindre ici la routine et le manque d'argent; c'est pour cela qu'une méthode simple, peu onéreuse et cependant suffisamment sûre pour permettre de déceler la souillure, au moment même où elle se produit, serait seule susceptible d'être acceptée.

Si les résultats des études que nous poursuivons peuvent être généralisés, la surveillance des eaux d'alimentation, basée sur les variations du taux des chlorures et des matières organiques, pourrait s'exercer très facilement, même dans les plus petites communes de France. Les deux analyses complètes annuelles prévues par le Conseil supérieur d'Hygiène deviendraient alors des moyens de contrôle du procédé que nous préconisons.

Nous espérons que nos travaux en cours nous permettront d'apporter sous peu de nouvelles preuves de l'importance du dosage du chlore pour la surveillance et l'appréciation des eaux d'alimentation.

PHYSIQUE DU GLOBE. — Sur l'état thermique de l'atmosphère. Note de M. A. Boutaric, présentée par M. E. Bouty.

I. La décroissance que subit la température dans l'atmosphère, à mesure que l'altitude augmente, a été rattachée depuis longtemps à la détente des gaz. En supposant que les masses d'air entraînées vers les couches supérieures ou inférieures subissent des détentes ou des compressions adiabatiques, on calcule que la variation de la température, pour une atmosphère

sèche, est donnée par la formule

$$\frac{\theta}{\theta_0} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{0,285}.$$

En fait, on sait qu'après avoir suivi une variation sensiblement d'accord, en ses grandes lignes, avec la loi précédente, la température atteint une valeur qui demeure ensuite, pendant très longtemps, à peu près constante.

M. E. Bouty (1) a récemment suggéré que l'existence de cette couche isotherme devait tenir à l'absorption qu'exerce l'atmosphère sur les divers rayonnements qui la parcourent, absorption dont ne tient pas compte la loi adiabatique. C'est ce point de vue que je désirerais développer en montrant, par un calcul approché, qu'il est d'accord avec les faits.

Chaque élément de volume de l'atmosphère absorbe une certaine fraction des rayonnements venus de la Terre, du Soleil et du reste de l'atmosphère. Il rayonne lui-même une quantité d'énergie qu'on peut calculer, connaissant son pouvoir absorbant et sa température. L'atmosphère étant en équilibre, cette température doit être telle qu'il y ait égalité entre l'énergie absorbée et l'énergie émise.

Or, je me propose d'établir qu'avec la loi de décroissance de la température indiquée par la détente, l'égalité précédente ne pourrait avoir lieu que jusqu'à un certain niveau H; à des altitudes supérieures, l'absorption serait plus grande que le rayonnement et, par suite, l'équilibre impossible. Il faut en conclure que le rayonnement des couches supérieures doit être plus grand que ne le supposerait la loi de détente. L'équilibre redevient possible si, à partir du niveau H, la température demeure constante; le calcul suivant tend, en effet, à établir que, dans ces conditions, le rayonnement balance l'absorption.

II. Pour un tel calcul, forcément schématique, je ne tiendrai compte, parmi les gaz absorbants que renferme l'atmosphère, que de la vapeur d'eau: c'est elle, d'ailleurs, qui exerce l'absorption la plus forte sur les radiations de grandes longueurs d'onde, les seules importantes dans le cas envisagé.

Voici les données dont je ferai usage :

1º La pression atmosphérique baisse de moitié pour chaque élévation de  $5540^{\rm m}$ ; on a donc

$$p-p_0 e^{-kz}$$
 avec  $k=1,25.10^{-6}$  (z exprimé en centimètres);

<sup>(1)</sup> E. Bourv, Journal de Physique, janvier 1914, p. 16.

1960<sup>m</sup> suffisent pour faire baisser la tension de la vapeur d'eau dans le même rapport; d'où

$$f = f_0 e^{-Kz}$$
, avec  $K = 3,5.10^{-6}$ .

2º La décroissance de la température indiquée par la détente peut être exprimée par

$$\frac{\theta}{\theta_0} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{0,285} = \left(\frac{f}{f_0}\right)^{0,1}$$

3º Le pouvoir absorbant de l'atmosphère pour l'ensemble des longueurs d'ondes émises par un corps à basse température peut être considérée comme proportionnel à la tension de la vapeur d'eau. En sorte que l'absorption exercée sur un flux d'intensité I, par une couche d'épaisseur dz, où la tension de la vapeur d'eau est f, aura une expression de la forme I afdz; des expériences de Langley, sur l'absorption exercée par l'air humide fournissent

$$a = 1,75.10^{-6}$$
 (f en millimètres de mercure,  $dz$  en centimètres)

III. A un certain niveau où la tension de la vapeur d'eau est  $f_1$  parvient de l'énergie : 1° des tranches situées au-dessous (A); 2° des tranches situées au-dessus (B); 3° de la Terre (T); 4° du Soleil.

Un calcul complet de ces grandeurs devrait porter sur l'ensemble des directions qui aboutissent en un point déterminé et tenir compte de l'obliquité. Pour l'objet que nous avons en vue, il suffira d'envisager la direction normale suivant laquelle parviennent les flux prépondérants.

Une tranche d'épaisseur dz, à l'altitude z, émet vers le bas

$$I_z = -\sigma \theta^{\iota} a f dz = \sigma \theta_0^{\iota} rac{a}{K} \left(rac{f}{f_0}
ight)^{0,\iota} df.$$

Il ne parvient de ce flux qu'une fraction  $e^{-\frac{a}{K}(f_1-f)}$ , au point où la tension est  $f_1$ . D'où

$$\Lambda = \sigma \theta_0^* \left(\frac{K}{af_0}\right)^{0,4} e^{-\frac{a}{K}f_1} \int_0^{\frac{a}{K}f_1} \left(\frac{a}{K}f\right)^{0,4} e^{\frac{a}{K}f} d\left(\frac{a}{K}f\right).$$

On obtient par des raisonnements analogues

$$\begin{split} \mathbf{B} &= \sigma \theta_0^4 \left(\frac{\mathbf{K}}{af_0}\right)^{0,4} e^{\frac{a}{\mathbf{K}}f_1} \int_{\frac{a}{\mathbf{K}}f_1}^{\frac{a}{\mathbf{K}}f_0} \left(\frac{a}{\mathbf{K}}f\right)^{0,4} e^{-\frac{a}{\mathbf{K}}f} d\left(\frac{a}{\mathbf{K}}f\right) \\ \mathbf{T} &= \sigma \theta_0^4 e^{-\frac{a}{\mathbf{K}}(f_0 - f_1)}. \end{split}$$

IV. Supposons  $f_0 = 4^{\text{mm}}$ ;  $\frac{\alpha}{K} f$  variera de 2 à 0. Les intégrales précédentes

peuvent être calculées numériquement en faisant varier  $\frac{a}{K}f$  de  $\frac{5}{100}$  en  $\frac{5}{100}$ .

La tranche extrême, dans laquelle  $\frac{a}{K}f$  varie de o à  $\frac{a}{K}f_1 = \frac{5}{100}$ , absorbe

$$\alpha_1 = (B + T)(I - e^{-0.05}) \sigma \theta_0^4 = 0.038 \sigma \theta_0^4$$

La tension de vapeur y décroît de  $f_1$  à o; en admettant que la température moyenne corresponde à la valeur  $\frac{f_1}{2}$ , on obtient pour le rayonnement

$$\epsilon_1 \! = \! 2 \left( \frac{f_1}{2f_0} \right)^{0,4} (\mathbf{1} - e^{-0.05}) \sigma \theta_0^4 = \mathbf{0.017} \sigma \theta_0^4.$$

La chaleur solaire absorbée dans la tranche vient accuser la différence entre l'absorption et l'émission; l'équilibre ne saurait exister.

Si la température demeurait constante à partir de la couche  $f_1$ , l'énergie émise

$$\varepsilon_{\rm i}' = 2 \left( \frac{f_{\rm 1}}{f_{\rm 0}} \right) ({\rm i} - e^{-{\rm 0.05}}) \sigma \theta_{\rm 0}^{\rm 4} = {\rm 0.024} \sigma \theta_{\rm 0}^{\rm 4}$$

serait encore inférieure à l'absorption.

Pour une tranche comprise entre l'extrémité supérieure et l'altitude pour laquelle  $\frac{a}{K}f_2$  est égal à 0,1, on obtient de même

$$\alpha_2 = 0,064 \sigma \theta_0^4; \qquad \varepsilon_2 = 0,043 \sigma \theta_0^4; \qquad \varepsilon_2' = 0,60 \sigma \theta_0^4;$$

 $\varepsilon'_2$ , calculé en supposant que la température demeure constante à partir de l'altitude  $f_2$ , est très voisin de  $\alpha_2$ . Si l'on suppose la température constante à partir d'une altitude légèrement plus faible l'émission compense l'absorption.

La condition de l'égalité entre le rayonnement et l'absorption sera donc satisfaite si l'on suppose constante la température à partir de la couche  $f_2$  telle que  $\frac{a}{K}f_2$  soit voisin de 0,1. On en déduit (')  $\frac{f_2}{f_0} = \frac{1}{20}$ , d'où, pour l'altitude correspondante,  $z_2 = 8600^{\text{km}}$ .

La température constante est  $\theta_2 = \theta_0 \left(\frac{1}{20}\right)^{0.1} = 0.741 \theta_0$ . Ces valeurs concordent, en gros, avec celles que Teisserenc de Bort (2) a données pour l'altitude et la température de la couche isotherme.

<sup>(1)</sup> Les nombres obtenus ne tiennent pas à la valeur particulière  $f_0 = 4^{\text{mm}}$  qu'on a choisie. On obtient des résultats du même ordre pour  $f_0 = 6^{\text{mm}}$  ou  $8^{\text{mm}}$ .

<sup>(2)</sup> Teisserenc de Bort, Comptes rendus, t. 148, 1909, p. 591.

A 4 heures et quart, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 5 heures et demie.

Ph. v. T.

#### 'BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

### Ouvrages reçus dans la séance du 16 février 1914.

Contribution à l'étude de la biologie des Chermes, par Paul Marchal, Membre de l'Institut. (Extr. des Ann. des Sc. nat.: Zool.; 9e série, t. XVIII, 1913.) Paris, Masson et Cie; 1 vol. in 8e. (Hommage de l'auteur.)

Annales du Bureau central météorologique de France, publiées par M. A. Angot; année 1909 : I. Mémoires. Paris, Gauthier-Villars, 1913; 1 vol. in-4°. (Présenté par M. Ph. van Tieghem.)

Exploration scientifique du Maroc, organisée par la Société de Géographie de Paris. 1er fascicule: Botanique (1912), par M. C.-J. PITARD. Paris, Masson et Cie, 1913; 1 vol. in-4°.

Optique physique, par R.-W. Wood; Ouvrage traduit de l'anglais, d'après la 2<sup>e</sup> édition, par H. Labrouste et H. Vigneron. Tome II: Étude des radiations. Paris, Gauthier-Villars, 1914; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Bouty.)

Recueil de l'Institut botanique Léo Errera, publié par Jean Massart; t. 1X, avec 81 figures dans le texte et 5 planches. Bruxelles, Henri Lamertin, 1913; 1 vol. in-4°. Observatoire royal de Belgique. Carte photographique du Ciel; planches nos 10

et 61 à 70; 11 feuilles in-plano.

Cours de Mécanique rationnelle; Tome III: Dynamique des systèmes, par S. Petrovitch. Saint-Pétersbourg, 1913; 1 vol. in-8°.

Proper motions of telescopic stars, by George-C. Comstock. (Extr. de The astronomical Journal; t. XXVIII, no 7.) Albany (N.-Y.), novembre 1913; 1 fasc. in-4°. (Hommage de l'auteur.)

Contribution à l'étude des minéraux du Vesure et du Monte-Somma, par G. CESARO. Bruxelles, Hayez, 1911-1913; 1 vol. in-8°.

Note d'Optique mathématique (aberration et réfraction), par Julio Garavito. Bogota, 1913; 1 fasc. in-8°.

Trichinose, von C. Stäubli. (Extr. de Handbuch der pathogenen Mikroorganismen). Iéna, Gustave Fischer, 1913; 1 fasc. in-8°.

Rapport sur le Système carbonifère du Nouveau-Brunswick, au point de vue particulier de la houille exploitable, par L.-W. BAILEY et HENRY-S. POOLE. Ottawa, Imprimerie du Gouvernement, 1913; 1 fasc. in-8°.

Zoologiska Bidrag från Uppsala; Bd. I-II, 1911-1913. Upsal et Stockholm, Almqvist et Wiksell; 2 vol. in-8°.

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 9 MARS 1914.

PRÉSIDENCE DE M. P. APPELL.

# MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le Secrétaire perpétuel annonce que le Tome III des Procès-verbaux des séances de l'Académie, tenues depuis la fondation de l'Institut jusqu'au mois d'août 1835, est en distribution au Secrétariat.

M. le Secrétaire Perpétuel annonce également que le Tome LII (2<sup>e</sup> série) des *Mémoires de l'Académie des Sciences* est en distribution au Secrétariat.

M. PAUL APPELL présente à l'Académie un exemplaire d'un article de l'édition française de l'Encyclopédie des Sciences mathématiques, dont il est l'auteur en collaboration avec M. Lambert. Cet article est intitulé: Les fonctions sphériques, exposé, d'après l'article allemand de M. A. Wangerin (Halle), par M. A. Lambert, avec une Note de MM. P. Appell et A. Lambert (Paris). La première partie contient le résumé bibliographique de la théorie des fonctions sphériques proprement dites et la Note se rapporte aux Généralisations diverses des fonctions sphériques. Les recherches dont il est question peuvent se résumer ainsi:

La théorie des fonctions sphériques a été généralisée à deux points de vue différents.

Certains auteurs ont étudié des fonctions d'une variable analogues aux polynomes  $X_n$  de Legendre, soit en considérant des polynomes définis par des dérivées d'ordre n, soit en formant des polynomes dont la fonction génératrice se rapproche de celle des polynomes  $X_n$ , soit en étudiant des

C. R., 1914, 1er Semestre. (T. 158, No 10.)

fonctions définies par des équations différentielles linéaires du type hypergéométrique à une variable, du second ordre ou d'ordre supérieur, soit enfin en appliquant la théorie des fonctions orthogonales correspondant à une fonction génératrice donnée.

D'autres ont cherché à généraliser les polynomes  $X_n$  et les fonctions semblables d'une variable par des méthodes analogues à celles qui permettent de passer des fonctions  $\Theta$  d'une variable aux fonctions  $\Theta$  de deux ou plusieurs variables, soit par la considération de potentiels dans l'hyperespace, soit par la voie des dérivées partielles, soit par celle des fonctions génératrices, soit par celle des fonctions hypergéométriques de deux variables, soit enfin par la théorie des fonctions orthogonales de plusieurs variables.

La Note contient l'indication sommaire des travaux relatifs à ces divers points de vue.

PHYSIQUE. — Projet d'un électro-aimant susceptible de donner un champ magnétique de 100000 gauss. Note de MM. H. DESLANDRES et A. PEROT.

Nous avons exposé dans une Note récente (même Tome des Gomptes rendus, p. 226), les premiers essais que nous avons entrepris dans une voie nouvelle pour accroître les champs magnétiques donnés par les électroaimants de nos laboratoires. L'augmentation des champs magnétiques obtenus jusqu'ici est arrêtée par la saturation du fer et l'échauffement des bobines électriques. Nous nous sommes proposé d'accroître surtout le champ dû au seul courant électrique, et nous avons, d'une part, essayé un nouveau mode de refroidissement des bobines, qui permet l'emploi de courants plus intenses; et, d'autre part, nous avons placé les bobines ellesmêmes dans la position qui leur assure l'effet maximum, e'est-à-dire dans l'entrefer et son voisinage immédiat.

Il a été ainsi possible de réaliser des densités de courant et d'ampèrestours énormément plus grandes que celles atteintes jusqu'ici, et de dépasser de 4000 gauss (on est allé jusqu'à 51500 gauss) le champ magnétique des plus gros électro-aimants en fer.

La Note actuelle donne quelques détails inédits sur ces premiers essais et met en relief une de leurs conséquences. On peut affirmer la possibilité d'avoir des champs magnétiques beaucoup plus grands, égaux ou même supérieurs à 100000 gauss. Il suffit d'agrandir les nouveaux appareils en conservant leurs dispositions générales et de leur fournir le supplément d'énergie électrique et de liquide réfrigérant exigé par leurs dimensions et par l'accroissement du champ.

Les premiers appareils, par raison d'économie, ont été très petits; mais, ainsi que dans tous les cas semblables, avec des modèles plus grands, la construction et l'excitation électrique sont beaucoup plus faciles. D'après la règle de Kelvin, applicable aux bobines avec ou sans fer, lorsque toutes les dimensions croissent proportionnellement, le champ magnétique reste le même, à condition que les ampères-tours croissent aussi dans le même rapport. Mais les volumes des bobines croissent comme les cubes des dimensions linéaires, et il est évidemment plus facile d'y placer les conducteurs et les réfrigérants, et d'avoir par suite des courants et des champs magnétiques plus grands.

En fait, la construction de nos premiers appareils et la concentration très forte des ampères-tours réalisée avec eux constituent une sorte de tour de force, qui nous a permis tout d'abord de dépasser tous les électro-aimants antérieurs. Or la même disposition, le même progrès appliqués à des modèles plus gros, assurent un gain encore plus grand, et il est possible de doubler les champs magnétiques obtenus jusqu'ici.

D'ailleurs les deux appareils décrits dans la Note précédente comportent des améliorations notables. Le cuivre des conducteurs était du cuivre rouge ordinaire du commerce, dont la résistivité à 10° était  $2,1 \times 10^{-6}$ , en ohmscentimètres. Avec du cuivre rouge plus pur ou avec de l'argent pur, la résistivité serait abaissée à 1,5 ou  $1,4 \times 10^{-6}$ , et les énergies nécessaires seraient diminuées au moins dans le même rapport (¹).

De plus, la disposition des conducteurs n'est pas la meilleure possible, comme nous l'annoncions dans la Note précédente. Il convient d'augmenter la proportion du métal dans les bobines et de se rapprocher des formes qui, pour un champ magnétique donné, assurent la dépense minima

<sup>(1)</sup> Ainsi, avec les deux bobines nouvelles à courant de pétrole de nos essais précédents, les énergies absorbées, qui, après corrections, étaient de 56 et 76 kilowatts. seraient ramenées à 42 et 57 kilowatts.

Les énergies indiquées précédemment comme absorbées par ces deux bobines étaient 58 kilowatts (1100 ampères sous 53 volts) et 80 kilowatts (1900 ampères sous 42 volts). Mais le nombre de volts avait été mesuré à une distance notable des bornes des électro-aimants; et nous avons défalqué l'énergie dépensée dans les conducteurs extérieurs aux bobines.

d'énergie. La question de la bobine optima a été étudiée dans le cas général par Kelvin et ensuite avec détails dans le cas de la bobine cylindrique par Fabry. Récemment Perot a résolu le même problème avec la bobine à section trapézoïdale qui offre certains avantages pour nos électro-aimants (1).

Avec la bobine cylindrique, l'énergie nécessaire W est donnée par la formule

$$W = \rho \eta \, a \, \frac{H^2}{K^2},$$

H étant l'intensité du champ au centre, ρ la résistivité du métal, η le coefficient de foisonnement, ou le rapport du volume de la bobine au volume réellement occupé par le métal, a le rayon du creux intérieur, et  ${f K}$ un coefficient qui dépend seulement de la forme de la bobine. Or, dans la bobine de notre second dispositif ou de l'électro de 30kg, n est égal à 3,3 et K à 0,15. Mais on peut tripler l'épaisseur du cuivre et la porter à omm,9, l'épaisseur du pétrole étant réduite de omm, 7 à omm, 6. L'épaisseur de la bobine est alors multipliée par  $\frac{3}{2}$ ; et si l'on multiplie sa longueur par le même nombre, K devient égal à 0,16. Les conditions générales sont alors bien meilleures; et l'on calcule que 20 kilowatts suffisent à donner au centre de l'électro modifié 10000 gauss, la résistivité du métal étant supposée égale à 2 (2). Avec la bobine trapézoïdale et un coefficient de foisonnement un peu plus fort et égal à 2, l'énergie nécessaire pour le même champ est 20,7 kilowatts. D'ailleurs on pourrait, en s'approchant davantage des conditions optima, et en adoptant des épaisseurs ou largeurs de cuivre croissantes avec la distance au centre, diminuer encore les nombres précédents (3).

Augmentons maintenant les dimensions de l'appareil et multiplions-les

<sup>(1)</sup> Dans cette bobine à section trapézoïdale, les côtés parallèles du trapèze ont la direction du champ, et les côtés latéraux, étant prolongés, vont passer par le centre de l'entrefer. Avec ce type de bobine, l'épaisseur n'est pas augmentée.

<sup>(2)</sup> La résistivité du métal a été augmentée d'un tiers, par rapport à sa valeur de 0°, pour tenir compte de l'élévation de température imposée au métal par le passage du courant. L'augmentation adoptée pour la résistivité est celle indiquée par nos premiers essais à grande puissance; mais l'augmentation réelle est évidemment croissante avec l'intensité du courant.

<sup>(3)</sup> Avec des couches de métal d'épaisseur constante, la valeur maxima du coefficient K de la formule est 0,18. Lorsque les épaisseurs de métal croissent avec la distance au centre, la valeur limite de K est plus grande et peut, dans le cas présent, être estimée voisine de 0,20.

d'abord par le nombre 3. L'énergie nécessaire pour avoir avec le courant seul un champ de 10000 gauss, sera trois fois plus grande et donc égale à 60 kilowatts. Si, ensuite, on envoie un courant 6 fois plus fort, le champ atteindra 60000 gauss, mais avec une dépense d'énergie 36 fois plus grande, égale à 2160 kilowatts.

Pourra-t-on enlever la chaleur correspondante qui est considérable? Nous avons cet avantage que la section du pétrole réfrigérant croît comme le carré des dimensions linéaires, et donc est multipliée par 9. Un courant de ce pétrole de o<sup>m</sup>, 60 seulement à la seconde a pu, dans notre première expérience, absorber 76 kilowatts, la température initiale du pétrole, qui était de — 25°, étant élevée de 20° au plus par le passage dans la bobine. Avec une vitesse du pétrole double et la température initiale de ce pétrole abaissée à — 60°, la puissance de refroidissement sera quadruplée et l'on pourra, avec une quantité de pétrole 18 fois plus grande, absorber 2740 kilowatts.

D'autre part, la surface du métal qui intervient directement dans le refroidissement, comporte aussi les augmentations nécessaires. Elle croît d'abord comme le carré des dimensions linéaires, et si l'on détriple le ruban de cuivre qui a 2<sup>mm</sup>, 7 d'épaisseur, on la multiplie encore par 3 (¹). En tenant compte de toutes les causes d'agrandissement, la surface de refroidissement est 48 fois plus grande, alors que la chaleur émise est augmentée seulement dans le rapport de 29 à 1 (ou de 2160 à 76).

Il est donc possible d'avoir 60000 gauss avec le courant seul; et si l'on ajoute l'appoint du fer qui est au moins de 40000 gauss, et est probablement supérieur à 50000 gauss, le champ final dépasse 100000 unités.

Si l'on agrandit encore les dimensions, si, par exemple, on les prend 5 fois plus grandes, les conditions sont encore plus favorables; car, si l'on compare à l'appareil agrandi trois fois, l'énergie nécessaire pour le même champ est multipliée par  $\frac{5}{3}$ , alors que la section du pétrole est multipliée par  $\left(\frac{5}{3}\right)^2$  et la surface de refroidissement par  $\left(\frac{5}{3}\right)^3$ . On pourrait, toutes choses égales d'ailleurs, élever l'intensité du courant dans le rapport de  $\sqrt{\frac{5}{3}}$  à 1, et donc atteindre 75 000 gauss avec le courant seul.

Nous nous sommes arrêtés à l'agrandissement 5, parce que la masse de

<sup>(</sup>¹) Le nombre des spires est ainsi trois fois plus grand. On pourrait diviser encore plus le ruban primitif ou augmenter encore le nombre des spires pour une même épaisseur de la bobine.

fer de l'électro est inférieure à 4 tonnes et est encore maniable (¹). L'espace intérieur, où l'on place les appareils soumis au champ, a 14<sup>cm</sup> de diamètre et peut être rendu très accessible. Les pièces polaires, qui en principe sont mobiles, seraient déplacées par des moyens mécaniques, et même pourraient tourner autour d'un axe comme les culasses des canons français. Il sera très facile d'ouvrir ou de fermer l'entrefer. De plus, on a prévu, dans les bobines elles-mêmes, deux tubes droits de 2<sup>cm</sup> de diamètre, qui les traversent de part en part perpendiculairement au champ et assurent l'observation directe de l'entrefer.

L'étude des phénomènes qui dépendent du champ magnétique sera aussi commode qu'avec les électro-aimants ordinaires; et la possibilité d'avoir des champs plus intenses sera précieuse, puisque dans la plupart des cas les effets sont proportionnels au carré de l'intensité du champ.

II. Dans la recherche qui nous occupe, tout progrès réalisé dans le refroidissement des bobines assure un progrès correspondant du champ magnétique. Or le nouveau mode de refroidissement que nous avons essayé a de grands avantages. Le liquide réfrigérant entoure de tous côtés le conducteur de cuivre dont la surface, pour une même section, peut être largegement augmentée; de plus, il remplit l'office d'isolant. Dans les électroaimants antérieurs, l'isolement est assuré par une couche solide fixe qui est un obstacle permanent à la déperdition de la chaleur. Même, dans nos expériences, la couche très mince d'oxyde qui recouvre le cuivre a paru gênante. Lorsque l'isolant est liquide et se meut avec une vitesse notable, l'enlèvement de la chaleur est plus facile, puisque la portion échauffée est remplacée rapidement par une portion froide.

De plus, d'après les mesures de résistance faites pendant le passage de forts courants électriques, le conducteur métallique a, par rapport au pétrole froid, un excès de température de plus de 100°. La température plus

<sup>(1)</sup> La masse de fer est supposée semblable à celle du second dispositif de nospremiers essais. Mais d'autres formes sont acceptables, et nous en avons examiné de très différentes.

On pourrait avoir seulement deux noyaux de fer cylindriques se prolongeant l'un l'autre, comme dans les électro-aimants de Ruhmkorff ou d'Ollivier, et portant chacun à l'extrémité de l'entrefer une bobine analogue à la bobine unique de cette note. Le pétrole entre parallèle à l'axe des noyaux et sort dans une direction presque perpendiculaire; l'entrefer est accessible et de longueur variable. Avec ces deux bobines rapprochées, on pourrait avoir un champ encore plus grand, et peut-être dépasser 150000 gauss.

élevée du métal entraîne un accroissement de la résistance et de l'énergie dépensée; mais elle favorise grandement l'élimination rapide de la chaleur (').

D'ailleurs le pétrole ordinaire, refroidi de — 20° à — 30° dans nos premières expériences, peut ne pas être le meilleur réfrigérant. L'effet refroidissant d'un courant de ce pétrole a été étudie d'abord avec quelques centimètres d'un ruban de cuivre et un appareil très simple de laboratoire, puis avec de vraies bobines et un électro-aimant. Il convient de faire les deux mêmes essais successifs avec d'autres pétroles, d'autres liquides et aux températures les plus variés.

Récemment nous avons commencé le premier de ces essais avec l'eau ordinaire qui isole assez bien. La vitesse du courant liquide étant de o<sup>m</sup>, 80 par seconde, nous avons pu faire passer, dans des rubans d'argent pur, longs de quelques centimètres, 2000 ampères par millimètre carré de section (²). Le pouvoir refroidissant de l'eau est donc très élevé; mais, avec une vraie bobine, l'inconvénient de la caléfaction et de l'électrolyse est augmenté, et les gaz détonants qui sont dégagés dans le voisinage de forts courants électriques sont un danger réel.

Prochainement, avec le concours de M. Claude, nous étudierons les éthers de pétrole et l'azote liquide, à de très basses températures.

Ces premiers essais, fort utiles, seront poursuivis aisément dans le laboratoire; mais, si l'on veut réaliser l'augmentation des champs magnétiques, qui est le but principal, la difficulté est beaucoup plus grande, à cause de la grande quantité d'énergie qui est nécessaire et sous la forme électrique. Nous nous proposons d'aller chercher cette énergie là où elle est produite couramment à bon marché et de créer une installation provisoire soit à Paris, près d'une usine de distribution électrique, soit en montagne, près d'une grande chute d'eau utilisée par l'industrie électrochimique. L'achat

<sup>(1)</sup> Il faudra étudier méthodiquement l'influence de l'épaisseur du métal, de sa conductibilité calorifique, et aussi l'influence de la nature de la surface, de sa propreté, de son poli ou de sa rugosité.

<sup>(2)</sup> Les rubans d'argent, qui ont résisté au courant, avaient 2<sup>mm</sup> de largeur, o<sup>mm</sup>, 1 d'épaisseur et étaient séparés par o<sup>mm</sup>, 5 de liquide.

Plus récemment, avec des rubans de cuivre disposés de la même manière, mais d'épaisseur deux fois moindre, la rupture a eu lieu seulement lorsque le courant a atteint l'intensité très forte de 4000 ampères au millimètre carré. Mais les rubans extrêmement minces ne sont pas pratiques.

On pourrait peut-être employer l'eau ordinaire comme réfrigérant, en prenant des précautions spéciales contre l'électrolyse.

d'une grande machine frigorifique peut ne pas être immédiatement nécessaire; car, avec les courants d'intensité moyenne, le pétrole à la température ordinaire peut suffire, et ensuite être réfroidi par l'eau dans un échangeur. Si une température plus basse du pétrole est nécessaire, on emploiera avec un autre échangeur l'azote liquide, qui se conserve pendant plusieurs jours dans des bonbonnes transportables de 50<sup>1</sup> à 100<sup>1</sup>. On fera ainsi avec la dépense minima les premières expériences qui fourniront rapidement les bases de la solution la meilleure.

De toute façon, on peut affirmer dès à présent, avec les seuls résultats de nos premiers essais, la possibilité immédiate de doubler les champs magnétiques actuels, et même d'aller encore plus loin.

PHYSIQUE. — De l'action de la pesanteur sur les mélanges gazeux, notamment dans l'atmosphère terrestre. Note de M. G. Goux.

1. La théorie cinétique nous a appris que, dans un mélange gazeux soumis à la pesanteur, en repos et à température constante, l'équilibre final est tel que chaque gaz se trouve réparti dans l'espace comme s'il existait seul, du moins tant que la pression n'est pas trop grande. Je me suis proposé d'étudier l'état variable qui précède cet équilibre (1).

Nous considérons un mélange de deux gaz, dont la composition ne dépend que de la hauteur z. La température absolue  $\theta$  est invariable; p est la pression totale,  $p_1$  et  $p_2$  sont les pressions partielles des deux gaz,  $\delta_1$  et  $\delta_2$  leurs densités actuelles,  $\Delta_1$  et  $\Delta_2$  leurs densités dans les conditions normales  $(\theta_0, p_0)$ . L'accélération de la pesanteur est g, et D le coefficient de diffusion ordinaire.

L'équilibre hydrostatique étant réalisé, nous aurons toujours

$$g(\hat{\sigma}_1 + \hat{\sigma}_2) + \frac{\partial \rho}{\partial z} = 0,$$

Soit S une surface horizontale de  $1^{cm^2}$ . Désignons par  $d\varpi_1$  et  $d\varpi_2$  les masses des deux gaz qui traversent S pendant le temps dt, ces quantités étant positives ou négatives suivant que leur mouvement est ascendant ou descendant.

<sup>(1)</sup> J'ai déjà traité cette question, à propos de l'atmosphère solaire, dans le cas particulier où le mélange ne contient qu'une faible proportion de l'un des gaz (Comptes rendus, 8 juillet 1912).

En posant

(2) 
$$v_1 = \frac{1}{\delta_1} \frac{d\overline{\omega}_1}{dt}, \qquad v_2 = \frac{1}{\delta_2} \frac{d\overline{\omega}_2}{dt},$$

 $\varphi_1$  et  $\varphi_2$  sont les vitesses avec lesquelles se déplacent verticalement les deux gaz; c'est leur différence qui fera varier la composition.

2. Si g et  $\frac{\partial}{\partial z} \frac{\delta_1}{\delta_2}$  étaient nuls,  $v_1 - v_2$  serait nul aussi. Regardons g et  $\frac{\partial}{\partial z} \frac{\delta_1}{\delta_2}$  comme des variables indépendantes très petites, dont dépend  $v_1 - v_2$ . Nous calculerons séparément l'effet de ces deux variables, et nous en ferons la somme pour avoir l'expression cherchée.

Premier cas. — On suppose g = 0, tout en conservant à p sa valeur réelle au point considéré. On a les formules ordinaires de la diffusion :

(3) 
$$d\overline{\omega}_1 = -D \frac{\partial \delta_1}{\partial z} dt, \qquad d\overline{\omega}_2 = -D \frac{\partial \delta_2}{\partial z} dt.$$

Les équations (1), (2) et (3) nous donnent

(4) 
$$\frac{d\overline{\omega}_1}{d\overline{\omega}_2} = -\frac{\Delta_1}{\Delta_2} \quad \text{ou} \quad \frac{v_1}{v_3} = -\frac{\rho_2}{\rho_1}.$$

On peut écrire, d'après (2) et (3),

(5) 
$$v_1 - v_2 = -D \frac{\partial}{\partial z} \operatorname{Log}_{\varepsilon} \frac{\delta_1}{\delta_2}.$$

Deuxième cas. — On suppose  $\frac{\partial}{\partial z} \frac{\delta_1}{\delta_2} = 0$ . Nous poserons

$$v_1 - v_2 = f(\delta_1, \delta_2).$$

3. Supposons maintenant que ni g ni  $\frac{\partial}{\partial z} \frac{\delta_1}{\delta_2}$  ne soient nuls. Nous calculerons la fonction f pour deux valeurs données quelconques de  $\delta_1$  et  $\delta_2$ , en attribuant à  $\frac{\partial}{\partial z} \frac{\delta_1}{\delta_2}$  une valeur telle que le système soit en équilibre définitif. Les deux gaz étant alors répartis comme s'ils étaient seuls, on a

$$g\delta_1 + \frac{\partial p_1}{\partial z} = 0, \qquad g\delta_2 + \frac{\partial p_2}{\partial z} = 0,$$

ce qui donne

$$\frac{\partial}{\partial z} \mathrm{Log}_{e} \frac{\delta_{1}}{\delta_{2}} = - g \left( \frac{\delta_{1}}{p_{1}} - \frac{\delta_{2}}{p_{2}} \right);$$

C. R., 1914, 1er Semestre. (T. 158, No 10.)

en écrivant que, dans ces conditions,  $v_1 - v_2 = 0$ , on détermine  $f(\delta_1, \delta_2)$ , et l'on obtient l'expression générale

(6) 
$$v_1 - v_2 = -D \left[ g \left( \frac{\delta_1}{p_1} - \frac{\delta_2}{p_2} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \operatorname{Log}_e \frac{\delta_1}{\delta_2} \right]$$

Pour achever de calculer  $v_1$  et  $v_2$ , il faudrait tenir compte des petits déplacements, communs aux deux gaz, qu'éprouve la couche considérée, déplacements dus aux variations de la pression avec le temps, qui font varier le volume des diverses parties de la masse gazeuse. Il est plus simple de supposer que la surface S, à laquelle sont rapportés  $d\varpi_1$  et  $d\varpi_2$ , n'est pas absolument fixe, mais se déplace lentement, de telle sorte que les relations (4) existent à chaque instant. Ces relations expriment qu'il passe en sens opposés à travers S un même nombre de molécules des deux gaz. Si S'est une autre surface voisine assujettie à la même loi, la couche comprise entre S et S' contiendra toujours le même nombre total de molécules.

Les vitesses  $v_1$  et  $v_2$  sont maintenant des vitesses relatives par rapport à S, qui ont pour expressions, d'après (4) et (6),

(7) 
$$v_{1} = -\frac{D\left[g\left(\frac{\partial_{1}}{p_{1}} - \frac{\partial_{2}}{p_{2}}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\operatorname{Log}_{e}\frac{\partial_{1}}{\partial_{2}}\right]}{1 + \frac{p_{1}}{p_{2}}},$$

et de même pour  $\rho_2$  en permutant les indices.

La variation de composition avec le temps de la couche considérée sera donnée par la formule

(8) 
$$\frac{\partial}{\partial t} \operatorname{Log}_{c} \frac{\delta_{1}}{\delta_{2}} = -\frac{1}{\delta_{1}} \frac{\partial (v_{1} \delta_{1})}{\partial z} + \frac{1}{\delta_{2}} \frac{\partial (v_{2} \delta_{2})}{\partial z}.$$

Nous avons d'ailleurs, d'après la loi généralement admise,

(9) 
$$D = D_0 \frac{p_0}{p} \left(\frac{\theta}{\theta_0}\right)^{\frac{r}{4}},$$

 $D_0$  étant le coefficient de diffusion pour les conditions normales  $(\theta_0, p_0)$ .

4. Établissement de la stratification. — Supposons que le mélange rendu homogène soit abandonné au repos. Dans les premiers instants, l'équation (7) est simplifiée, puisque  $\frac{\delta_1}{\delta_2}$  est indépendant de z.

Comme, dans le cas actuel,  $\frac{\delta_1}{p}$ ,  $\frac{\delta_2}{p}$  et  $\frac{p_1}{p_z}$  sont indépendants de z, il en est

de même pour  $d\omega_1$  et  $d\omega_2$ . Il descend donc au début, à travers toutes les couches du mélange, une même quantité du gaz 1 (en supposant  $\Delta_1 > \Delta_2$ ), pendant qu'il remonte une quantité correspondante du gaz 2. Les couches du mélange (sauf les extrêmes) ne varient donc pas sensiblement de composition pendant quelque temps, mais peu à peu l'altération des couches extrêmes s'étend à toute la masse, jusqu'à l'équilibre final.

Remarquons que  $d\varpi_1$  et  $d\varpi_2$  ont leurs plus grandes valeurs absolues au début, et diminuent ensuite asymptotiquement jusqu'à zéro.

5. Comme exemple numérique, prenons un mélange de  $21^{\text{vol}}$  d'oxygène et de  $79^{\text{vol}}$  d'azote; l'oxygène aura l'indice 1. Nous admettrons  $\theta = 220^{\circ}$  absolus, ce qui se rapproche des conditions de la haute atmosphère. Puisque  $d\varpi_4$  ne dépend pas de p, nous pouvons faire le calcul en attribuant à p la valeur 1013260 C. G. S. ( $1^{\text{atm}}$ ); à 273° abs., on a D = 0,179; à 220°, on aura D = 0,1234. Nous aurons, en  $\frac{g}{cm^2}$ ,

$$d\omega_1 = 7,76.10^{-12} dt$$
.

La vitesse de descente —  $v_i$  est inversement proportionnelle à p; pour 1 atm, on aura

$$-\nu_1 = 2$$
, t. 10<sup>-8</sup>  $\frac{cm}{sec} = 0^{em}$ , 66 par année.

Ces nombres sont extrêmement petits, et c'est par siècles qu'il faut compter le temps nécessaire pour faire varier la composition notablement, au sein d'une masse gazeuse un peu étendue, abstraction faite des couches extrêmes, et aussi des pressions très basses.

Considérons, par exemple, l'atmosphère terrestre, supposée homogène, et une couche mince où la pression est oatm, i. Le poids de l'air situé audessus de cette couche est d'environ 100g pour 1<sup>cm²</sup> de base, soit 23g d'oxygène. Calculons le temps t nécessaire pour qu'il descende au-dessous de cette couche 1 pour 100 de ce poids d'oxygène. Nous avons

$$7,76.10^{-12}t = 0,23,$$

d'où

$$t = 2,96.10^{10} \text{ sec.} = 938 \text{ années,}$$

nombres un peu trop petits, puisque nous avons attribué à  $d\varpi_i$  sa valeur initiale. Au bout de ce temps, la composition de l'air dans la couche considérée n'aura encore varié que fort peu, car ce seront surtout les couches extrêmes qui seront appauvries en oxygène et enrichies en azote.

Le temps calculé se réduirait à 82 heures si nous considérions un niveau où la pression d'air serait de 10-6 atm.

Quelque idée qu'on se fasse de la haute atmosphère, il ne paraît guère admissible, pour bien des raisons, que les courants verticaux y soient absolument nuls. Si l'on estime que ces courants doivent renouveler l'air des couches supérieures plusieurs fois dans un siècle, on est amené à conclure que l'action de la pesanteur sur la composition de l'air est trop lente pour produire des effets sensibles, sauf dans la région inaccessible où la pression est comparable à celle du vide de Crookes (¹).

CHIMIE MINÉRALE. — Sur la réduction du protoxyde de nickel et sur l'existence d'un sous-oxyde. Note de MM. Paul Sabatien et Léo Espil.

1. Plusieurs observateurs ont affirmé l'existence d'un sous-oxyde de nickel, intermédiaire entre le métal et le protoxyde NiO.

D'après Müller, le protoxyde maintenu dans l'hydrogène entre 210° et 214° donne lieu à une réduction d'abord rapide, puis ralentie, qui s'arrête à un sous-oxyde Ni<sup>2</sup>O. La perte de poids trouvée a varié de 11 à 14 pour 100 (perte calculée pour Ni<sup>2</sup>O, 10,7; pour Ni<sup>3</sup>O, 14,3). Ce ne serait qu'au-dessus de 270° que la réduction pourrait être poursuivie jusqu'au nickel (²).

Un résultat analogue a été indiqué par Bell dans la réduction ménagée par l'oxyde de carbone (3).

Plus récemment, au cours d'un travail d'ensemble sur la réduction des oxydes métalliques, von Glaser a annoncé que la réduction du protoxyde de nickel par l'hydrogène commence vers 198°, et que pour toutes les températures comprises entre 198° et 339°, la réduction s'arrête au sous-oxyde Ni<sup>2</sup>O (\*). Toutefois il convient de remarquer que ces conclusions ne sont appuyées que sur une expérience unique portant sur 05,2306 de protoxyde: au surplus, les progrès de la réduction étant évalués par la diminution de poids de l'oxyde, l'accès inévitable de l'air au moment de la pesée a pu produire une oxydation superficielle du métal qui pouvait être libéré, et il semble difficile de tirer quelque déduction certaine des variations de poids ainsi mesurées.

Nous devons aussi signaler la formation indiquée par Moore d'un sous-oxyde hydraté

<sup>(1)</sup> Les analyses, très rares, d'échantillons d'air pris au-dessus de 10km n'ont pas donné d'indications nettes d'une variation de composition, tandis que la présence de la raie verte du krypton, gaz très lourd, dans la lumière des plus hautes aurores boréales, est peu favorable à l'hypothèse de la stratification.

<sup>(2)</sup> Müller, Ann. Pogg., t. CXXXVI, 1869, p. 59.

<sup>(3)</sup> Bell, Chem. News, t. XXIII, 1871, p. 258.

<sup>(4)</sup> Von Glaser, Zeits. f. anorg. Chem., t. XXXVI, 1903, p. 18.

de formule Ni<sup>3</sup>O, H<sup>2</sup>O, qui aurait été produit à partir du cyanure double de nickel et de potassium (1).

Tout récemment, Bedford et Erdmann ont attribué à la formation d'un sous-oxyde de nickel colloïdal stable les catalyses d'hydrogénation réalisées sur les matières grasses par l'hydrogène en présence de divers oxydes de nickel. Ce sous-oxyde provenant de la réduction incomplète des oxydes serait, d'après ces auteurs, un catalyseur, agissant plus vite que le nickel métallique et à température plus basse (2).

Notons, en passant, que les expériences faites par l'un de nous sur ce procédé l'ont conduit à admettre dans tous les cas la formation de nickel métallique libre suffisant pour expliquer la catalyse.

2. Nous avons étudié la réduction du protoxyde de nickel par l'hydrogène, en évaluant, non pas la perte de poids subie par l'oxyde, mais le poids d'eau formée par la réduction progressive.

Un poids connu d'oxyde de nickel est placé dans une longue nacelle d'aluminium au centre d'un tube horizontal de verre, que parcourt un courant d'hydrogène rigoureusement pur et sec. Ce tube est disposé dans un bloc de bronze chauffé par une rampe à gaz, dont un régulateur de température, maintenu dans le bloc parallèlement au tube, règle le débit. La température qui demeure ainsi tout à fait constante est indiquée par un thermomètre couché dans le tube, le réservoir étant juxtaposé à la nacelle.

L'hydrogène fourni par un appareil continu de grandes dimensions est purifié par la méthode décrite par l'un de nous (3). Pour le débarrasser des traces d'oxygène qui ont pu pénétrer par diffusion au travers des tubes de caoutchouc, on le fait passer à travers un deuxième tube à tournure de cuivre chauffé au rouge sombre, puis dans des tubes en U contenant du chlorure de calcium granulé et du calcium métallique, destinés à arrêter les traces de vapeur d'eau produites dans le tube à cuivre. Toutes les jonctions à partir de ce dernier jusqu'au tube à oxyde sont réalisées par des tubes de plomb avec masticage des bouchons.

Nous nous sommes assurés par des essais directs pratiqués à la sortie du tube à oxyde qu'aucune dose appréciable de vapeur d'eau n'est apportée dans ce dernier par le passage de l'hydrogène prolongé pendant un grand nombre d'heures.

L'hydrogène qui a passé sur l'oxyde est dirigé par la partie étirée du tube

<sup>(1)</sup> TH. MOORE, Chem. News, t. LXXI, 1895, p. 82.

<sup>(2)</sup> Bedford et Erdmann, Journ. Soc. phys.-chim. russe, t. XLV, 1913, p. 616.

<sup>(3)</sup> PAUL SABATIER, La Catalyse en Chimie organique, Paris, 1913, p. 48.

dans un tube en U taré A, à robinets soigneusement rodés, garni de ponce sulfurique, qui arrête la vapeur d'eau issue de la réduction. Un deuxième tube en U à ponce sulfurique, placé à la suite, indique, par l'invariabilité de son poids, que l'absorption de la vapeur d'eau par le premier tube en U a été totale. Du second tube en U, le gaz passe, avant de s'échapper, dans un barboteur à acide sulfurique, qui peut être relié avec un petit volumètre à eau, permettant à un moment quelconque d'évaluer grossièrement le débit du gaz qui s'échappe, afin de maintenir aussi constante que possible la vitesse de l'hydrogène pendant toute la durée de l'expérience.

Après un temps connu, le tube A est rapidement enlevé pour être pesé, et remplacé de suite par un autre tube semblable taré A', qui recueillera la vapeur d'eau pendant une seconde période. Le tube A' sera de même remplacé par le tube A, et ainsi de suite, le tube A recevant la vapeur d'eau pendant toutes les périodes de rang impair, le tube A', pendant toutes les périodes de rang pair. Le remplacement du tube A par le tube A' ou réciproquement ne dure qu'une faible fraction de minute, et par suite les pertes de vapeur d'eau, qui peuvent avoir lieu par le fait de l'hydrogène qui sort pendant ce remplacement, sont tout à fait négligeables.

Avant de peser les tubes A et A', on a soin d'y remplacer l'hydrogène par l'air, en y faisant passer un courant d'air tout à fait sec.

- 3. Pour un même poids d'oxyde, la vitesse de réduction dépend de trois facteurs distincts : la nature de l'oxyde, la vitesse du courant d'hydrogène et la température.
- 1º Influence de la nature de l'oxyde. L'oxyde de nickel est réduit d'autant plus lentement qu'il a été préparé à température plus haute.

Les oxydes que nous avons étudiés ont été préparés par calcination du nitrate de nickel pur. La plupart des essais ont été effectués avec un oxyde obtenu par calcination au rouge sombre vers 550°, prolongée jusqu'à élimination complète des vapeurs nitreuses. Mais nous avons également opéré avec un oxyde qui avait été soumis dans un moufle à une calcination de longue durée au rouge vif.

Tous ces oxydes obtenus par calcination à l'air sont plus ou moins peroxydés, c'est-à-dire sont souillés par une petite proportion de sesqui-oxyde qui les noircit. Nous avons reconnu que, dans tous les cas, quelques instants de chauffe dans l'hydrogène au-dessous de 150° suffisent pour les ramener à l'état de protoxyde jaune verdâtre.

C'est de cette dernière forme que nous sommes partis dans tous les essais.

En opérant sur des poids égaux d'oxydes, répartis dans la même nacelle, à la même température de 240°, dans un courant d'hydrogène de même vitesse (24° par minute), le coefficient de réduction, c'est-à-dire la proportion d'oxyde réduit pour 100, a été en 3 heures:

Oxyde moyen	93,0
Oxyde très calciné	32,8

Les différences sont encore plus accusées quand on opère à des températures assez basses pour que la réduction n'ait lieu que très lentement, même pour l'oxyde le plus léger. Ainsi à 155°, le coefficient de réduction après 96 heures a été:

Oxyde léger	56
Oxyde calciné	2,5

2° Influence de la vitesse de l'hydrogène. — La rapidité du renouvellement de l'hydrogène sur la surface de l'oxyde facilite la réduction. Avec un même oxyde à la température de 240°, les coefficients de réduction observés après 2 heures de chauffe ont été:

Vitesse de l'hydrogène par minute.	Coefficients de réduction.
6	
17	65
24	

Ces nombres indiquent que, pour ces vitesses faibles, la réduction est sensiblement proportionnelle à la vitesse de l'hydrogène.

3º Influence de la température. — Comme on pouvait le prévoir, l'élévation de température accélère énormément la réduction.

Il est impossible de fixer une température inférieure limite de la réduction, relative à chaque sorte d'oxyde, parce que la fixation de cette limite varie selon la sensibilité de la méthode qui sert à constater la réduction.

4. Marche de la réduction. — Le même oxyde a été soumis à la réduction aux diverses températures avec une vitesse constante de l'hydrogène, voisine de 17<sup>em³</sup> par minute.

Citons une expérience faite à 220°:

Poids d'oxyde: 15,116.

Temps.	Poids d'eau recueillie.	Coefficients de réduction.
h I	. o,o4o	14,9
4	, .	57,6
5.30 <sup>m</sup>	•	77,4
6.3o		78,o
7.30		79,9
22	. 0,268	99,6

Si, prenant comme abscisses les temps, on représente par des ordonnées les coefficients de réduction, leur variation est figurée par une courbe formée de deux branches, l'une et l'autre de faible courbure qui se raccordent vers l'ordonnée 77. La première branche diffère peu d'une droite de coefficient angulaire 14. La seconde est voisine d'une droite peu inclinée sur l'axe des températures, de coefficient angulaire environ 14 fois moindre. Cette forme conduit donc à penser que la réduction produit rapidement un sous-oxyde qui n'est réduit lui-même qu'avec une vitesse beaucoup plus faible.

Les résultats obtenus aux autres températures sont analogues, et peuvent de même être figurés par un assemblage de deux droites dont la seconde est très peu inclinée: mais à mesure que la température s'élève et que la réduction exige moins de temps, le raccordement anguleux des deux branches est peu à peu remplacé par une courbe de plus en plus étendue.

Ainsi à 250°, nous avons obtenu:

Temps.	Coefficients de réduction.
n o.3o	30
I	52
1.30	78,9
2	87
2.30	92,5
3	95,3
15	100

L'inclinaison relative des premières branches donne une comparaison intéressante des vitesses initiales de réduction aux diverses températures. Le Tableau suivant indique les coefficients angulaires des droites voisines des branches initiales, ainsi que les logarithmes de ces coefficients :

## SÉANCE DU 9 MARS 1914.

Températures.	Coefficients angulaires.	Logarithmes.
190	3,5	0,544
220	14,5 ·	1,161
230	10	1,279
240	$3_2$	г,505
250	52	1,716

En représentation graphique, les points figurant les valeurs des logarithmes sont situés très près de part et d'autre de la droite qui joint les points extrêmes. On peut donc conclure que la variation de ces logarithmes est linéaire, et que tout au moins entre 190° et 250°, pour le départ de la réduction, la vitesse de réduction est une fonction exponentielle de la température.

5: Nous avions espéré qu'en opérant à températures très basses il serait possible d'en atteindre une où la réduction pourrait être limitée au premier stade, c'est-à-dire à un sous-oxyde non atteint à cette température. C'est ce qui se produit pour le sesquioxyde Ni<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, ramené facilement par réduction à 130° au protoxyde irréductible à cette température. Notre espoir a été décu. Un oxyde peu calciné a été maintenu à 155° dans l'hydrogène (vitesse moyenne de 20° par minute). La réduction n'a lieu que très lentement. On a obtenu comme coefficients de réduction:

•		Coefficients
Temps.	de	e réduction.
heures		
48	• • • • •	27,0
96		56, o
137		76,6
146		77,4
163		79,0

On constate donc une première phase où la variation du coefficient de réduction est représentée par une courbe voisine de la droite de coefficient angulaire 0,58; puis une deuxième phase, de réduction très lente, où la petitesse des masses d'eau recueillies ne permet pas une évaluation précise de la vitesse, mais dans laquelle la réduction continue à se poursuivre, quoique avec une lenteur excessive. Le sous-oxyde formé tout d'abord est lui-même réductible, et celui qui a été produit pendant la première phase a dû nécessairement subir, pendant cette première phase, une certaine réduction et fournir un peu de métal.

Il doit donc y avoir, dès le début de la réduction, à côté du sous-oxyde,

une certaine dose de nickel libre. Pour le démontrer, nous avons soumis à la réduction un certain poids d'oxyde à 175°. Nos essais antérieurs avaient établi qu'après 10 heures, dans les conditions choisies, le coefficient de réduction était inférieur à 10. Ayant laissé refroidir jusqu'à 50° dans le courant d'hydrogène, nous avons remplacé ce dernier gaz par de l'oxyde de carbone pur et sec. Il s'est produit aussitôt du nickel-carbonyle, facilement caractérisé par l'anneau miroitant de nickel qu'il a donné dans le tube de sortie du gaz convenablement chauffé. Sa formation est la preuve de l'existence de nickel libre dans la matière si incomplètement réduite.

6. Nature du sous-oxyde. — La marche de la réduction nous a amenés à conclure à l'existence d'un palier dans cette réduction, et à l'expliquer par la production d'un sous-oxyde, non pas irréductible, mais beaucoup plus lentement réduit que le protoxyde. Il n'est pas pratiquement possible d'arrêter la réduction à ce sous-oxyde. L'examen des courbes de réduction nous a conduits à penser que ce palier instable est constitué par un sous-oxyde tétranickelique qui serait Ni<sup>4</sup>O, et dont la formation complète correspondrait au coefficient de réduction 75. Un argument en faveur de l'existence de ce composé intermédiaire peut être trouvé dans l'existence du nickel-nitré Ni<sup>4</sup>(NO<sup>2</sup>)<sup>2</sup>, analogue au cobalt et au cuivre nitrés que l'un de nous a préparé autrefois avec M. Senderens par l'action directe du peroxyde d'azote sur le nickel, le cobalt ou le fer, réduits de leurs oxydes (¹).

Mais contrairement aux résultats rappelés au début de cette Note, cet oxyde est lentement réductible par l'hydrogène aux mêmes températures que le protoxyde, et par suite la réduction de ce dernier, pratiquée aux diverses températures, conduit de suite à une certaine dose de nickel libre et finit toujours par être totale.

7. Influence de l'humidité. — Nous avons pu vérifier que l'hydrogène humide réduit l'oxyde de nickel plus lentement que quand il est sec. La présence de la vapeur d'eau, produit de la réduction, ralentit cette réduction. Pour le démontrer, nous avons disposé, parallèlement, dans les deux cavités parallèles d'un bloc de bronze chauffé à température constante supérieure à 250°, deux tubes identiques contenant, sur une même longueur, poids

<sup>(1)</sup> Paul Sabatier et Senderens, Ann. de Chim. et de Phys., 7° série, t. VII, 1896, p. 348.

égaux du même oxyde de nickel, et nous avons fait passer dans ces deux tubes avec la même vitesse deux courants d'hydrogène, l'un sec, l'autre saturé d'humidité à la température ordinaire. A la sortie, les gaz étaient dirigés respectivement dans deux longs tubes verticaux où l'eau de réduction pouvait se condenser pour être recueillie dans deux tubes gradués égaux. L'hydrogène sec sortait humide et de ce chef emportait une partie importante de l'eau formée. L'hydrogène humide devait au contraire l'abandonner tout entière. Or, on constate que la hauteur d'eau recueillie est notablement plus grande du côté de l'hydrogène sec.

D'ailleurs, si l'on interrompt l'opération, l'aspect de l'oxyde montre bien nettement que la réduction est plus avancée du côté sec. Pratiquement, il y a donc utilité à dessécher l'hydrogène destiné à réduire les oxydes.

Cette influence retardatrice de la vapeur d'eau ne peut être attribuée à une action inverse qu'elle exercerait sur le métal, action qui n'a pas lieu : elle est sans doute le résultat d'une sorte de frottement chimique que les produits d'une réaction exercent sur les facteurs de cette réaction. L'un de nous a constaté jadis que la décomposition spontanée du persulfure d'hydrogène est moins rapide quand on y maintient l'hydrogène sulfuré issu de cette destruction, et qu'on l'accélère en éliminant ce gaz dissous (').

M. H. LE CHATELIER fait hommage à l'Académie d'un Volume qu'il vient de publier sous le titre : La silice et les silicates.

M. A. LAVERAN fait hommage à l'Académie du Tome VI du Bulletin de la Société de Pathologie exotique.

### COMMISSIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination de Commissions de prix chargées de juger les concours de 1914 et de Commissions chargées de proposer des questions de prix.

<sup>(1)</sup> Paul Sabatier, Comptes rendus, t. 100, 1885, p. 1586.

Le dépouillement du scrutin donne les résultats suivants :

Prix Serres. — MM. Bouchard, Perrier, d'Arsonval, Laveran, Delage, Dastre, Henneguy.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Roux, Bouvier.

Prix Jean-Jacques Berger. — MM. de Freycinet, Darboux, Gautier, Émile Picard, Carnot, Violle, Tisserand.

Ont obtenu ensuite le plus de voix : MM. Grandidier, Roux.

Commission chargée de présenter une Question de prix Alhumbert, pour l'année 1917. — MM. Ph. van Tieghem, Darboux, Lippmann, Gautier, Émile Picard, d'Arsonval, Lacroix.

Ont obtenu ensuite le plus de voix : MM. Guignard, Laveran.

Commission chargée de présenter une Question de grand prix des Sciences physiques, pour l'année 1917. — MM. Ph. van Tieghem, Gautiér, Perrier, d'Arsonval, Guignard, Bouvier, Lacroix.

Ont obtenu ensuite le plus de voix : MM. Roux, Charles Richet.

### CORRESPONDANCE.

- M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :
  - 1º Henri Bresson, La houille verte dans l'Eure.
- 2° O. Dony-Hénault, H. Gall, Ph.-A. Guye, Principes et applications de l'Électrochimie. (Présenté par M. H. Le Chatelier.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur les transformations générales des systèmes différentiels. Note de M. P.-E. Gau.

Les transformations générales, dont j'ai signalé une propriété fondamentale ('), permettent dans certains cas de simplifier les systèmes différentiels. J'ai indiqué une équation aux dérivées partielles du second ordre

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 156, p. 116.

qu'une telle transformation permet de rendre linéaire; voici d'autres exemples plus importants.

Considérons un système en involution de deux équations du second ordre linéaires; on peut toujours l'écrire sous la forme

(1) 
$$\begin{cases} r + u(x, y, z, p, q)s + A(x, y, z, p, q) = 0, \\ t + \frac{s}{u(x, y, z, p, q)} + B(x, y, z, p, q) = 0, \end{cases}$$

les fonctions u, A, B et leurs dérivées vérifiant deux relations particulières ( $^{1}$ ): dans ces conditions seulement le système ( $^{1}$ ) ne se ramène pas à un système d'équations différentielles ordinaires.

On peut se proposer de transformer ce système en une équation unique du premier ordre, en posant

(2) 
$$z' = \varphi(x, y, z, p, q), \quad p' = a(x, y, z, p, q), \quad q' = b(x, y, z, p, q).$$

En effet, cette transformation ne s'applique qu'aux intégrales du système

(3) 
$$\begin{cases} a(x, y, z, p, q) = \frac{\partial \varphi}{\partial x} + p \frac{\partial \varphi}{\partial z} + r \frac{\partial \varphi}{\partial p} + s \frac{\partial \varphi}{\partial q}, \\ b(x, y, z, p, q) = \frac{\partial \varphi}{\partial y} + q \frac{\partial \varphi}{\partial z} + s \frac{\partial \varphi}{\partial p} + t \frac{\partial \varphi}{\partial q}, \end{cases}$$

et ce système coıncidera avec le proposé si l'on a

$$(4) \qquad \frac{\partial \varphi}{\partial q} = u \frac{\partial \varphi}{\partial p}, \qquad a = \frac{\partial \varphi}{\partial x} + p \frac{\partial \varphi}{\partial z} - A \frac{\partial \varphi}{\partial p}, \qquad b = \frac{\partial \varphi}{\partial y} + q \frac{\partial \varphi}{\partial z} - B \frac{\partial \varphi}{\partial q}.$$

On voit que a et b sont entièrement déterminés quand on connaît la fonction  $\varphi$ ; il faudra choisir celle-ci de manière à avoir  $\frac{\partial \varphi}{\partial q} = u \frac{\partial \varphi}{\partial \rho}$ ; en outre, pour obtenir le résultat voulu, il faudra qu'on puisse éliminer z, p, q entre les équations (2), c'est-à-dire que  $\frac{D(\varphi, a, b)}{D(z, p, q)} = o$ .

Le calcul montre que cette dernière équation se décompose en deux si l'on tient compte des relations existant entre u, A, B. De sorte que, en prenant pour inconnue auxiliaire  $\lambda = \frac{\partial \varphi}{\partial z} : \frac{\partial \varphi}{\partial \rho}$ , cette quantité doit satisfaire

<sup>(1)</sup> Goursat, Leçons sur l'intégration des équations aux dérivées partielles du second ordre, t. II, p. 66.

à l'un ou l'autre des systèmes

(5) 
$$\begin{cases} \frac{\partial \lambda}{\partial x} + p \frac{\partial \lambda}{\partial z} + u \left( \frac{\partial \lambda}{\partial y} + q \frac{\partial \lambda}{\partial z} \right) \\ -A \frac{\partial \lambda}{\partial p} + \lambda \frac{\partial A}{\partial p} - B u \frac{\partial \lambda}{\partial q} + u^2 \lambda \frac{\partial B}{\partial p} - \frac{\partial A}{\partial z} - u^2 \frac{\partial B}{\partial z} - \lambda^2 = 0, \\ \frac{\partial u}{\partial z} + u \frac{\partial \lambda}{\partial p} = \lambda \frac{\partial u}{\partial p} + \frac{\partial \lambda}{\partial q}; \\ \begin{cases} \frac{\partial u}{\partial x} + p \frac{\partial u}{\partial z} - A \frac{\partial u}{\partial p} + u \frac{\partial A}{\partial p} - \frac{\partial A}{\partial q} = \lambda u, \\ \frac{\partial u}{\partial z} + u \frac{\partial \lambda}{\partial p} = \lambda \frac{\partial u}{\partial p} + \frac{\partial \lambda}{\partial q}. \end{cases}$$

Si l'un ou l'autre de ces systèmes est compatible, la transformation est possible et  $\varphi$  est déterminé par les équations compatibles

$$\frac{\partial \varphi}{\partial q} = u \frac{\partial \varphi}{\partial \rho}, \qquad \frac{\partial \varphi}{\partial z} = \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial \rho}.$$

Il est à remarquer qu'on n'a besoin que d'une solution particulière de ces, divers systèmes pour effectuer la transformation.

Cette transformation conserve les caractéristiques, comme il est facile de le démontrer : celles du système en involution correspondent à celles de l'équation du premier ordre.

Il est un cas où l'on a en évidence une solution du système (5): c'est celui où l'on a

$$\frac{\partial u}{\partial z} = \frac{\partial A}{\partial z} + u^2 \frac{\partial B}{\partial z} = 0,$$

et plus particulièrement encore si l'on a

(7) 
$$\frac{\partial u}{\partial z} = \frac{\partial A}{\partial z} = \frac{\partial B}{\partial z} = 0;$$

le système (5) admet alors la solution  $\lambda = 0$  et la transformation est toujours possible.

Exemple I. — Considérons le système qui définit les surfaces à courbure totale constante, découvertes par Serret, dont les génératrices rencontrent le cercle imaginaire à l'infini (1):

(S) 
$$\begin{cases} r + us + u (1 + p^2 + q^2) = 0, \\ t + \frac{s}{u} - \frac{1}{u} (1 + p^2 + q^2) = 0, \end{cases}$$

<sup>(1)</sup> Journal de Liouville, t. XIII, 1848, p. 361.

avec

$$1 + u^2 + (p + uq)^2 = 0$$
.

Nous sommes dans le cas particulier (7); on peut poser ici

$$p' = u \frac{p + qu}{u + pq + uq^2} (1 + p^2 + q^2), \qquad q' = -\frac{p + qu}{u + pq + uq^2} (1 + p^2 + q^2),$$

et les surfaces transformées sont intégrales de l'équation

$$(S') p' + q'z' = 0.$$

A toute surface (S) correspond une surface (S'), mais à chaque surface (S') correspondent une infinité de surfaces (S) dépendant d'une constante arbitraire : p et q sont seuls déterminés.

Dans cet exemple, comme dans le suivant, on voit facilement la correspondance des caractéristiques.

Exemple II. — On peut même ramener, dans certains cas, une équation du second ordre à une équation du premier ordre contenant une fonction arbitraire. Soit

$$(S) r - qs + pt = 0.$$

Si l'an appelle m une racine de l'équation caractéristique  $m^2 + qm + p = 0$ , l'équation (S) admet l'intégrale intermédiaire  $t + \frac{s}{m} + \psi(m) = 0$ ,  $\psi$  étant une fonction arbitraire (1).

Le système

$$r + ms - p \psi(m) = 0,$$

$$t + \frac{s}{m} + \psi(m) = 0$$

est donc en involution, quelle que soit la fonction  $\psi$ , et l'on est encore dans le cas (7). On peut poser, par exemple,

$$z' = m(p,q), \qquad p' = -\frac{p\psi(m)}{2m+q}, \qquad q' = \frac{m\psi(m)}{2m+q},$$

et l'élimination donne l'équation transformée

$$(S') p' + q'z' - z'\psi(z') = 0.$$

A toute intégrale de (S') correspondent une infinité d'intégrales de (S), données par la transformation inverse

$$p = -z' \frac{p'}{q'}, \qquad q = -z' + \frac{p'}{q'}.$$

On voit que l'équation (S') peut jouer, par rapport à (S), un rôle tout à fait analogue à celui d'une intégrale intermédiaire du premier ordre, malgré que cette équation (S) n'admette pas de pareille intégrale.

<sup>(1)</sup> Goursat, loc. cit., p. 125.

MÉCANIQUE ANALYTIQUE. — Un théorème général sur le problème des n corps.

Note de M. G. Armellini.

- 1. Théoreme. Considérons le mouvement de n points qui s'attirent selon la loi de Newton. Supposons qu'on sache d'avance que tous les chocs soient simples, c'est-à-dire que deux corps seulement puissent se choquer dans un même instant. Supposons aussi qu'on sache que le temps compris entre deux chocs consécutifs demeure toujours supérieur à une certaine quantité. Je dis qu'on peut choisir une variable indépendante T d'une façon telle que les 3n coordonnées et le temps soient des fonctions de T, holomorphes et réelles aux environs de l'axe réel. On saura alors, à l'aide de méthodes bien connues, représenter le mouvement pour tous les temps, quels que soient d'ailleurs les chocs qui vont se produire. Le problème est donc résolu au point de vue analytique.
- 2. Appelons  $m_1, m_2, \ldots, m_n$  les masses des n points et  $r_{hl}$  la distance de  $m_h$  à  $m_l$ . Appelons aussi R une fraction dont le numérateur est le produit des  $n \frac{n-1}{2}$  distances, et dont le dénominateur est égal à leur somme élevée à la puissance  $n \frac{n-1}{2}$ .

(1) 
$$R = \frac{r_{12}r_{13}\dots r_{1n}r_{23}\dots r_{2n}\dots r_{n-1,n}}{\left\{r_{12}+r_{13}+\dots+r_{1n}+r_{23}+\dots+r_{2n}+\dots+r_{n-1,n}\right\}^{n\frac{n-1}{2}}},$$

Prenons une nouvelle variable T en posant

$$T = \int_0^t \frac{dt}{R}.$$

Je dis qu'à chaque valeur finie et réelle  $t_i$  de t correspond une valeur aussi réelle et finie  $T_i$  de T. Pour le démontrer, faisons varier  $t_i$ , en passant toujours par des valeurs réelles, de t=0 jusqu'à  $t=t_i$ ; notre assertion est évidente si dans cet intervalle il n'y a pas de chocs. Dans le cas contraire, appelons  $\tau$  l'instant où a lieu le premier choc. A cause de nos hypothèses dans l'instant  $\tau$ , une seulement des distances, par exemple  $r_{ht}$ , pourra s'annuler. On pourra alors démontrer:

I. Que la vitesse angulaire du rayon vecteur  $r_{hl}$  demeure finie lorsque t tend vers  $\tau$ ;

II. Qu'on a

(3) 
$$\lim_{t=\tau} \left\{ \sqrt{r_{hl}} \frac{dr_{hl}}{dt} \right\} = -\sqrt{2(m_h + m_l)}.$$

En choisissant alors  $\chi$  suffisamment petite, on aura, dans l'intervalle de  $\tau - \chi$  jusqu'à  $\tau$ ,

$$\left|\sqrt{r_{hl}}\frac{dr_{hl}}{dt}\right| > \left|\sqrt{m_h + m_l}\right|,$$

d'où

(5) 
$$|T(\tau)| < \left| \int_0^{\tau - \chi} \frac{dt}{R} \right| + \left| \frac{1}{\sqrt{m_h + m_l}} \int_{t = \tau - \chi}^{t = \tau} \frac{\sqrt{r_{hl}}}{R} dr_{hl} \right|.$$

La fonction à intégrer est toujours finie, sauf à la limite supérieure de la deuxième intégrale, où elle devient infinie d'ordre  $\frac{1}{2}$ , à l'égard de  $r_{hl}$ ;  $T(\tau)$  sera donc fini. Or, selon nos hypothèses, de t=0 jusqu'à  $t=t_1$  il n'y a qu'un nombre fini de chocs; donc  $T(t_1)$  est aussi fini. Mais pour chaque valeur réelle de t nous avons

$$R \leq \left(n \frac{n-1}{2}\right)^{\frac{1-n}{2}n};$$

$$\lim_{n \to \infty} T = \pm \infty.$$

d'où

De tout cela il résulte qu'à chaque valeur finie et réelle de T correspond une valeur finie et réelle de t et qu'on a  $\lim_{\mathbf{r}=\pm\infty}t=\pm\infty$ .

3. Cela, bien entendu, si dans l'instant  $t_i$  il n'y a pas de chocs, les 3n coordonnées et le temps t seront certainement développés en séries de puissances de  $T - T_i$ . Supposons, au contraire, que la distance  $r_{hl}$  soit nulle dans l'instant  $t_i$  (c'est-à-dire pour  $T = T_i$ ), et commençons par étudier le mouvement du point  $m_h$ . Prenons une variable auxiliaire  $\mathfrak{D}$  donnée par l'équation

(6) 
$$\frac{d\mathfrak{B}}{d\mathbf{T}} = \frac{\mathbf{R}}{r_{t,t}} \qquad (\mathfrak{B} = 0 \text{ pour } \mathbf{T} = \mathbf{T}_1).$$

Prenons aussi pour origine  $m_l$  et appelons  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  les coordonnées relatives de  $m_h$  et posons

(7) 
$$\begin{cases} \frac{1}{r} \frac{d\xi}{d\Im} \frac{dr}{d\Im} - (m_h + m_l) \frac{\xi}{r} = \lambda, \\ \frac{1}{r} \frac{d\eta}{d\Im} \frac{dr}{d\Im} - (m_h + m_l) \frac{\eta}{r} = \mu, \\ \frac{1}{r} \frac{d\zeta}{d\Im} \frac{dr}{d\Im} - (m_h + m_l) \frac{\zeta}{r} = \nu, \end{cases}$$

C. R., 1914, 1° Semestre. (T. 158, N° 10.)

où nous avons écrit, pour simplifier, r à la place de  $r_{hl}$ .

A l'aide des théorèmes des forces vives et du centre de gravité, on parviendra aisément au système suivant :

$$(8) \quad \begin{cases} \frac{d\xi}{d\Xi} = \xi', & \frac{d\xi'}{d\Xi} = \lambda + K_1, & \frac{d\lambda}{d\Xi} = \xi' L_1 + (\xi\xi' + \eta\eta' + \zeta\zeta') M_1, \\ \frac{d\eta}{d\Xi} = \eta', & \frac{d\eta'}{d\Xi} = \mu + K_2, & \frac{d\mu}{d\Xi} = \eta' L_2 + (\xi\xi' + \eta\eta' + \zeta\zeta') M_2, \\ \frac{d\zeta}{d\Xi} = \zeta', & \frac{d\zeta'}{d\Xi} = \nu + K_3, & \frac{d\nu}{d\Xi} = \zeta' L_3 + (\xi\xi' + \eta\eta' + \zeta\zeta') M_3, \end{cases}$$

où  $K_i$ ,  $L_i$ ,  $M_i$  sont des fonctions développables selon les puissances de  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$ , .... On pourra voir, sans difficulté, que l'on a, pour  $\vartheta = 0$ ,

et que  $\lambda$ ,  $\mu$ ,  $\nu$  tendent vers des valeurs finies. Les équations (8) nous montrent alors que les neuf quantités  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$ ,  $\xi'$ ,  $\eta'$ ,  $\zeta'$ ,  $\lambda$ ,  $\mu$ ,  $\nu$  sont des fonctions holomorphes de  $\Im$  aux environs de  $\Im$  = 0. On démontrera aussi sans difficulté que les coordonnées des autres points, qui ne se choquent pas dans l'instant  $t_i$ , jouissent de la même propriété. Et alors les équations (2) et (6) nous montrent que les 3n coordonnées et les temps t sont développables en séries convergentes selon les puissances de  $T-T_i$ . Faisons alors varier T de 0 jusqu'à  $\infty$ ; t variera aussi de 0 jusqu'à  $\infty$ . Nous pourrons donc, en employant la méthode de l'étoile de M. Mittag-Leffler, représenter le mouvement dans toute sa durée par des développements de forme connue.

- 4. Cas particuliers. α. Le problème des trois corps dans le cas où le moment de la quantité de mouvement du système n'est pas nul. Cette condition, en effet, est dans ce cas suffisante (pas nécessaire) pour l'accomplissement de nos deux conditions. M. Sundman (¹), toutefois, a obtenu l'holomorphisme non seulement aux environs de l'axe réel, mais aussi dans une bande de largeur constante.
- β. Le problème de mouvement d'un point attiré par plusieurs centres fixes, dont j'ai donné la solution dans un Mémoire qui paraîtra prochainement. Dans le cas où les centres fixes appartiennent à une même droite, il n'y a plus besoin d'aucune variable auxiliaire; on peut alors, comme M. Volterra

<sup>(1)</sup> Sundmann, Acta math., t. XXXVI.

l'a démontré (1), avoir directement les développements des coordonnées en fonction du temps.

HYDRODYNAMIQUE. — Sur la résistance hydrodynamique dans le mouvement non uniforme. Note de M. Victor Valcovici, présentée par M. P. Appell.

1. On sait que, d'après le principe de relativité, il n'est pas possible de nous apercevoir d'un mouvement de translation rectiligne et uniforme à laquelle nous prenons part; par contre, si la translation cesse d'être uniforme, les forces changent de grandeur, de sorte qu'on pourrait prévoir que la résistance qu'oppose un fluide au mouvement non uniforme d'un solide n'est pas égale à l'action du même fluide exercée sur le même solide, si celui-ci reste en repos et le fluide exécute le mouvement en sens contraire.

Soit en effet  $\varphi(x, y, z, t)$  le potentiel des vitesses rapporté à un trièdre rectangulaire Ox, z d'axes de coordonnées, invariablement lié au solide  $\Sigma$  terminé par la surface S, dans le cas où, le fluide étant en repos à l'infini, le solide  $\Sigma$  est animé d'un mouvement de translation rectiligne dans le sens de l'axe Ox de vitesse U. On aura pour la pression, d'après l'équation de Bernoulli:

(1) 
$$p_1 = -\rho \left[ \frac{u^2 + v^2 + w^2}{2} + \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} + F(t) \right];$$

si  $\rho$  est la densité du fluide, u, v,  $\omega$  les projections de la vitesse sur les trois axes de coordonnées, F(t) une fonction dépendant seulement du temps et  $\varphi_1(\xi, \eta, \zeta, \lambda)$  le potentiel des vitesses, rapporté à un système d'axes  $O_1\xi\eta\zeta$  immobiles dans l'espace, que nous supposons avoir coıncidé avec le trièdre Oxyz au moment  $t_0$ . Nous avons supposé en outre qu'il n'y a pas de force extérieure (restriction qui n'est pas nécessaire pour ce qui suit, comme nous le verrons plus loin).

Or, on a

$$\varphi_1(\xi, \eta, \zeta, t) \equiv \varphi\left(\xi - \int_{t_0}^t \mathbf{U} dt, \eta, \zeta, t\right)$$

et par conséquent

$$\frac{\partial \varphi_1}{\partial t} = \frac{\partial \varphi}{\partial t} - U u,$$

<sup>(1)</sup> Volterra, Sopra alcune applicazioni della rappresentazione analitica delle funzioni del prof. Mittag-Leffler (Atti della R. Accademia di Torino, t. XXXIV).

ce qui donne pour la résistance (Rx),:

(2) 
$$(R_x)_1 = \int \int p_1 \alpha dS = -\rho \int \int \left( \frac{u^2 + v^2 + w^2}{2} + \frac{\partial \varphi}{\partial t} - U u \right) \alpha dS,$$

si  $\alpha$  signifie le cosinus de l'angle que la normale intérieure à S fait avec Ox et dS l'élément de la surface S.

Soit  $\varphi_2(x, y, z, t)$  le potentiel des vitesses rapporté au trièdre immobile Oxyz, dans le cas où le solide  $\Sigma$  reste en repos et le fluide a la vitesse  $(-\mathbf{U}, \mathbf{o}, \mathbf{o})$  à l'infini. On a évidemment

$$\varphi_2(x, y, z, t) = \varphi(x, y, z, t) - \mathbf{U}x$$

de sorte que l'équation de Bernoulli nous fournit la valeur ci-après pour la pression

(3) 
$$p_2 = -\rho \left[ \frac{(u-U)^2 + v^2 + w^2}{2} + \frac{\partial \varphi}{\partial t} - x \frac{dU}{dt} + F_2(t) \right].$$

et donc la résistance (Rx)2 est donnée par l'intégrale

(4) 
$$(R_x)_2 = -\rho \int \int \left( \frac{u^2 + \varphi^2 + \omega^2}{2} + \frac{\partial \varphi}{\partial t} - U u + x \frac{dU}{dt} \right) \alpha dS.$$

En comparant les deux formules (2) et (4), on a

$$(\mathbf{R}_x)_2 - (\mathbf{R}_x)_1 = \rho \frac{d\mathbf{U}}{dt} \int \int x \, \alpha \, d\mathbf{S} = -\rho \, \mathbf{V} \frac{d\mathbf{U}}{dt} = -\mathbf{M} \frac{d\mathbf{U}}{dt},$$

si V désigne le volume borné par la surface S et M la masse du fluide déplacé par le solide  $\Sigma$ . Par conséquent, la résistance qu'oppose un fluide incompressible étant en repos à l'infini, au mouvement de translation de vitesse U d'un solide  $\Sigma$ , est inférieure ou supérieure (suivant que  $\frac{dU}{dt}$  est positif ou négatif) à l'action que le même fluide exercerait sur  $\Sigma$  si celui-ci restait en repos et le fluide prenait la vitesse -U à l'infini; la différence entre ces deux forces est égale au produit de la masse M du fluide déplacée par  $\Sigma$ , par l'accélération  $\frac{dU}{dt}$ .

2. Dans l'énoncé précédent nous n'avons pas mentionné les restrictions que l'existence des formules (1) et (3) suppose; on peut donner, en effet, au théorème précédent une démonstration plus intuitive et moins restrictive. Voilà l'essence de cette démonstration qui s'applique d'ailleurs à tout mouvement d'un fluide visqueux, incompressible. La translation

(-U, o, o) imprimée au système tout entier (solide et fluide) fait varier seulement la pression hydrostatique p dans l'expression des pressions intérieures; elle équivaut d'ailleurs à une force d'inertie constante dans tout le fluide et égale à  $\left(+\frac{dU}{dt}, o, o\right)$  pour l'unité de masse. Or, on sait que le fluide exerce, dans ce cas, une force égale à  $\left(-M\frac{dU}{dt}, o, o\right)$  sur le solide  $\Sigma$  (c'est le principe d'Archimède); d'où l'on déduit le théorème énoncé plus haut, parce que la forme linéaire de la résistance par rapport à la pression p permet la superposition des deux actions fluides sur le solide  $\Sigma$ .

RÉSISTANCE DES MATÉRIAUX. — Sur le calcul des efforts développés par le retrait du ciment dans les constructions en béton armé. Note de M. Charles Rabut, présentée par M. L. Lecornu.

Un massif de béton de ciment durcissant à sec, sans armatures ni liaisons extérieures, subit une contraction qui, dans les conditions courantes d'exécution, obéit à la formule hyperbolique

$$\rho=\frac{4t}{t+1},$$

où la contraction linéaire  $\rho$  est comptée en dix-millièmes, l'âge t du béton en mois.

Les règles que je vais établir résultent de deux remarques évidentes: 1° les tensions développées directement par le retrait dans le béton sont dues, non au retrait observable, mais au retrait *empêché* par l'armature ou par les liaisons extérieures; 2° elles cessent de croître dès qu'elles atteignent la limite d'élasticité du béton, c'est-à-dire dès que le retrait empêché atteint des que le retrait empêché atteint des que le conditions courantes d'exécution.

Cela posé, considérons d'abord une pièce prismatique armée, mais sans liaisons extérieures. Soient  $\varpi$  le pourcentage  $\frac{\omega_a}{\omega_b}$  de l'armature longitudinale, m le coefficient d'équivalence  $\frac{E_a}{E_b}$ ,  $\rho'$  la contraction linéaire commune, en vertu de l'adhérence, au fer comprimé et au béton tendu. L'équilibre, dans une section transversale, entre la compression du fer et la tension du béton s'exprime, tant que les deux matériaux demeurent élastiques, par

$$E_a \omega_a \rho' = E_b \omega_b (\rho - \rho'),$$

car ρ - ρ' représente le retrait empêché. On en déduit

$$\rho' = \frac{\rho}{1 + m \varpi}.$$

Lorsque la limite d'élasticité p, du béton est atteinte, on a simplement

$$\rho - \rho' = \rho_1,$$

d'où

$$\rho = \rho_1 \left( 1 + \frac{I}{m\varpi} \right).$$

A partir de ce moment, il se produit ce que j'appellerai l'étirage virtuel du béton, et les efforts intérieurs ne changent plus.

L'une ou l'autre, suivant le cas, des deux formules ci-dessus permet de déterminer les fatigues respectives  $E_a\rho'$  et  $E_b(\rho-\rho')$  des deux matériaux.

Si le prisme armé a des liaisons qui l'empêchent de se raccourcir, le béton subira une tension  $E_b\rho$  qui cessera de croître dès que  $\rho$  atteindra la valeur  $\rho$ , et le métal ne supportera aucun effort. Sur cet état moléculaire, viendront se greffer les effets du décintrement et des surcharges.

Enfin, dans une pièce courbe telle qu'une voûte, le processus sera le même, pendant le repos sur cintre, que dans le prisme libre : le premier ou le second cas ci-dessus se réalisera suivant que les abouts des armatures seront libres ou scellés. Dans le second cas, ce n'est qu'au décintrement que l'arc pourra se raccourcir, ce qui se traduira par un abaissement de la clé, provoquant une flexion et les accroissements de pression qui s'ensuivent à l'extrados vers la clé, à l'intrados vers les naissances. Si le décintrement a lieu avant la fin du retrait, celui-ci, en se parachevant, produira de nouveaux efforts de flexion, non atténués comme les premiers par l'étirage virtuel (parce qu'en général l'arc est comprimé sur toute sa longueur dès qu'il supporte la charge permanente), mais d'autant plus faibles que l'arc est plus grand, c'est-à-dire reste plus longtemps sur cintre. Dans la pratique, on trouvera toujours ces effets indirects du retrait inférieurs à ceux du refroidissement maximum et à ceux de la contraction due à la poussée.

Pour une voûte encastrée, d'épaisseur e et de montée h, le supplément de pression dû au retrait a pour expression approchée

$$R_{\rho} = \frac{11e}{3h} E_{b} \rho$$
.

Avec les valeurs assez usuelles

$$\frac{e}{h} = \frac{t}{12},$$

$$E_b = 200 \text{ t} : \text{cm}^2,$$

$$\rho \leq 0,000 \text{ to},$$

on trouve

 $R_{\rho} = 6 \text{ kg} : \text{cm}^2$ .

Sans être négligeables, les efforts dus au retrait n'ont donc pas l'importance prépondérante qu'on leur a quelquefois attribuée. Il est presque superflu d'ajouter qu'on peut toujours les réduire autant qu'on le voudra en combinant un repos sur cintre suffisamment prolongé avec la pratique du clavage différé, à plus forte raison en réglant la poussée au clavage avec des vérins ou autrement.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — Interprétation cinématique du théorème de Poynting. Note de M. Th. De Donder, présentée par M. L. Lecornu.

- 1. Dans une Note récente ('), parue dans les Comptes rendus, nous avons montré qu'il est utile de joindre un système d'équations différentielles ordinaires à une équation de la Physique mathématique où figurent une divergence par rapport aux coordonnées x, y, z et une dérivée partielle par rapport au temps t. Ce procédé est tout à fait général; nous allons voir comment il s'applique, par exemple, à l'interprétation cinématique du théorème de Poynting. Nous nous bornerons ici au cas du champ électromagnétique de l'éther parcouru par des charges électriques.
- 2. Adoptons les notations de M. H.-A. Lorentz (2), et représentons donc par  $(\mathbf{d}_x, \mathbf{d}_y, \mathbf{d}_z)$  le déplacement électrique, par  $(\mathbf{h}_x, \mathbf{h}_y, \mathbf{h}_z)$  la force magnétique, par  $(\mathbf{v}_x, \mathbf{v}_y, \mathbf{v}_z)$  la vitesse de l'électricité, par  $\rho$  la densité de l'électricité; ce sont des fonctions des coordonnées x, y, z et du temps t. La vitesse de la lumière dans le vide sera représentée par c.

En se reportant à la formule (37), page 22, du Traité de M. Lorentz, on trouvera que l'expression du théorème de Poynting peut prendre la

<sup>(1)</sup> Sur le mouvement de la chaleur dans un corps athermane (Comptes rendus, t. 157, 22 déc., p. 1400).

<sup>(2)</sup> H.-A. LORENTZ, The Theory of Electrons, Leipzig, 1909 (voir spécialement p. 12 et 13).

forme

(1) 
$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{2} (\mathbf{d}^2 + \mathbf{h}^2) + c \operatorname{div.} [\mathbf{d} \cdot \mathbf{h}] = -\rho(\mathbf{d} \cdot \mathbf{v}).$$

Cette relation signifie qu'en vertu des équations

(2) 
$$\frac{dx}{dt} = c \frac{[\mathbf{d} \cdot \mathbf{h}]_x}{\frac{1}{2}(\mathbf{d}^2 + \mathbf{h}^2)}, \qquad \cdots$$

on aura

(3) 
$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \iiint_{S} \frac{1}{2} (\mathrm{d}^{2} + \mathrm{h}^{2}) \, \delta S = - \iiint_{S} \rho(\mathrm{d}.\mathbf{v}) \, \delta S,$$

où S représente un volume variable, pris arbitrairement dans le champ électromagnétique considéré à l'instant t;  $\delta S$  est un élément infinitésimal de S. Représentons par  $V_x$ ,  $V_y$ ,  $V_z$  les composantes (2) de la vitesse V; alors, on aura

$$egin{aligned} rac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} &\equiv rac{\partial}{\partial t} + \mathbb{V}_x rac{\partial}{\partial x} + \mathbb{V}_y rac{\partial}{\partial y} + \mathbb{V}_z rac{\partial}{\partial z}, \ &\mathbb{V} \equiv c rac{[\mathrm{d}.\mathrm{h}]}{rac{1}{2}(\mathrm{d}^2 + \mathrm{h}^2)}, \end{aligned}$$

On remarquera que cette vitesse V ne sera jamais plus grande que celle de la lumière dans le vide.

Soit  $S_0$  un volume pris arbitrairement à l'instant  $t^0$ ; d'autre part, représentons par

$$x = x(t, t^0, x^0, y^0, z^0),$$
  
 $y = y(t, t^0, x^0, y^0, z^0),$   
 $z = z(t, t^0, x^0, y^0, z^0)$ 

la solution générale des équations (2);  $x^0$ ,  $y^0$ ,  $z^0$  sont les valeurs (arbitraires) de x, y, z à l'instant  $t = t^0$ . Le théorème de Poynting peut s'interpréter de la manière suivante : L'énergie

$$\int\!\!\int\!\!\int_{S_0} \frac{1}{2} (d^2 + h^2) dS$$

n'est pas complètement entraînée (1) dans le mouvement (2); elle laisse

<sup>(1)</sup> Dans le cas où  $\rho = 0$ , il y a entraînement complet; alors  $(d^2 + h^2) \delta S$  est un invariant intégral de (2).

derrière elle une traînée d'énergie (') qui vaut

$$\int_{t_0}^t dt \int \int \int_{S_0} \rho(\mathbf{d}.\mathbf{v}) \frac{\partial(x, y, z)}{\partial(x^0, y^0, z^0)} \, \delta S_0,$$

si le mouvement a lieu pendant l'intervalle de temps compris entre  $t^0$  et t.

3. Si l'on considère l'espace-temps x, y, z, t, on sera amené à écrire les équations (2) comme suit :

$$\frac{dx}{\nabla x} = \frac{dy}{\nabla x} = \frac{dz}{\nabla z} = \frac{dt}{\tau} = d\tau.$$

où  $\tau$  est un paramètre auxiliaire, qui jouera maintenant le rôle de variable indépendante (on aura :  $\delta \iota \neq 0$  et  $\delta \tau = 0$ ). Le théorème de Poynting devient alors

(3') 
$$\frac{d}{d\tau} \int\!\!\int_{\mathbf{S}'} \frac{\mathbf{I}}{2} (\mathbf{d}^2 + \mathbf{h}^2) \, \delta x \, \delta y \, \delta z \, \delta t = -\int\!\!\int_{\mathbf{S}'} \rho (\mathbf{d} \cdot \mathbf{v}) \, \delta x \, \delta y \, \delta z \, \delta t.$$

Les fonctions  $\nabla_x$ ,  $\nabla_y$ ,  $\nabla_z$  étant indépendantes de  $\tau$ , on pourra déduire de (3'), grâce à la théorie des invariants intégraux de H. Poincaré, d'autres relations intéressantés.

PHYSIQUE. — Application des lois de transparence de la matière aux rayons X, à la fixation de quelques poids atomiques contestés: Cas du thorium et du cérium. Note (2) de MM. Louis Benoist et Hippolyte Copaux, présentée par M. G. Lippmann.

Après avoir réalisé, dans le cas des complexes minéraux, une vérification nouvelle des lois de transparence de la matière aux rayons X (3), nous avons fait une nouvelle application de la méthode de détermination ou de

<sup>(1)</sup> Dans l'étude des conducteurs, on trouverait ainsi, en première approximation, l'effet Joule.

<sup>(2)</sup> Présentée daus la séance du 2 mars 1914.

<sup>(3)</sup> L. Benoist et H. Copaux, Vérifications nouvelles des lois de transparence de la matière aux rayons X, dans le cas spécial des complexes minéraux (Comptes rendus, 23 février 1914); y noter les errata suivants:

<sup>1</sup>º Page 560, lignes 13 et 28, lire: ferricyanure et non ferrocyanure;

<sup>2</sup>º Page 561, ligne 13, lire: équivalent calculé = 6dg, 97 et non 7dg, 97.

contrôle des poids atomiques qui résulte de ces lois, à certains éléments dont les poids atomiques admis peuvent encore être discutés.

Cette méthode, reposant sur une propriété absolument intrinsèque de l'atome, consiste à déterminer l'équivalent de transparence de l'élément considéré, en opérant, soit sur cet élément lui-même, soit sur l'un quelconque de ses composés; dans ce dernier cas, l'équivalent cherché se déduit de l'équivalent mesuré pour ce composé, ceux des autres composants étant connus.

La valeur obtenue assigne à l'élément une certaine place sur la courbe générale d'isotransparence des éléments, pour les rayons du degré employé, et, par suite, un certain poids atomique. Un moyen précieux de contrôle s'obtient en comparant cet élément avec ceux dont il devient ainsi voisin, la comparaison portant soit sur la valeur de l'équivalent, soit sur le radiochroïsme, c'est-à-dire sur les variations de transparence résultant des variations du degré radiochromométrique des rayons.

Cette méthode a, sur celle qui résulte de la loi de Dulong et Petit, et sur les autres méthodes du même genre, l'avantage d'être entièrement indépendante de toutes les conditions qui font varier les propriétés physicochimiques.

Une première application en a déjà été faite par l'un de nous (¹) à l'indium, dont elle a confirmé le poids atomique 113,4, déduit des propriétés chimiques.

Nous nous proposons, dans le présent travail, d'étudier les cas, bien plus discutables, du thorium, du cérium et du glucinium, où les diverses propriétés utilisées pour la fixation du poids atomique ne s'accordent pas toutes entre elles.

1º Thorium. — Ce métal se comporte en général comme élément tétravalent; néanmoins, dans l'unique degré d'oxydation qu'on lui connaît, il donne un signe de bivalence par l'isomorphisme de son silicotungstate avec celui du calcium. Or, selon qu'on admet, pour valence normale, 2 ou 4, son poids atomique doit être 116 ou 232, valeurs auxquelles correspondent sur la coupe d'isotransparence pour 8°B., les équivalents  $1^{dg}$ , 2 et  $0^{dg}$ , 7, et par suite, pour l'oxyde, les équivalents  $1^{dg}$ , 36 et  $0^{dg}$ , 80. Ces dernières doses furent comparées, radiométriquement, à l'équivalent de l'aluminium,  $20^{dg}$ , 8; seule la valeur de  $0^{dg}$ , 8 donna l'égalité. La transparence du thorium n'est donc compatible qu'avec le poids atomique 232. D'ailleurs, comme ce nombre le place un peu au delà du plomb ( $P_a = 207$ , 1;  $E = 0^{dg}$ , 8) la comparaison directe entre ces deux métaux fut faite (par Th O² et Pb O²); elle confirma la conclusion précédente.

<sup>(1)</sup> L. Benoist, Comptes rendus, 25 mars 1901.

2º Cérium. — Ce métal est trivalent dans les sels céreux, puisque le nitrate céreux cristallise en toutes proportions avec le nitrate de bismuth; cependant, à l'état de silicotungstate céreux, il est isomorphe avec le calcium, et par suite bivalent. Ainsi, la même loi d'isomorphisme peut faire déclarer le cérium trivalent ou bivalent, selon l'acide auquel il est uni.

Or, pour Ce, le poids atomique sera 92, autrefois adopté, et pour Ce, il

sera 140,25, adopté aujourd'hui.

Avec 92, le cérium se place sur la courbe d'isotransparence, assez près, mais un peu en avant, de l'argent (107,9), et immédiatement à côté du zirconium (90,6) et du molybdène (96). Au contraire, avec 140,25, il se place près du baryum (137,4) et du lanthane (139).

Il fallait donc déterminer l'équivalent du cérium, le comparer à ceux des éléments dont il devrait ainsi se rapprocher, suivant l'hypothèse adoptée,

et, comme contrôle, faire jouer le radiochroïsme.

L'équivalent du cérium, déduit de ceux de l'oxyde cérique, de l'oxalate et de l'azotate céreux, a été trouvé : 1dg, 45.

Or celui de l'argent est 1 dg, 20.

Ceux du zirconium et du molybdène, déterminés à cette occasion (par ZrO<sup>2</sup> et MoO<sup>3</sup>), ont donné respectivement : 1<sup>dg</sup>, 35 et 1<sup>dg</sup>, 30.

Ceux du baryum (par l'oxalate, le carbonate, le fluorure et le chlorure) et du lanthane (par l'oxyde) ont donné: 1 dg, 45 et 1 dg, 43.

Il suffit de rapprocher ces résultats dans le Tableau suivant :

	Poids atomique.	Équivalent.
Zr	90,6	ı,35
Mo	96	1,30
Ba	137,4	1,45
La	139	1,43
Ce	140,25	1,45

pour conclure nettement en faveur du poids atomique 140,25, pour Ce.

La mise en jeu du radiochroïsme a confirmé cette conclusion. Car, d'abord, les quantités de Ag ( $P_a = 107.9$ ), Sn ( $P_a = 119$ ) et Ce (représenté par CeO²), équitransparentes pour degré 7°, 5B. cessent nettement de l'être quand le degré s'élève à 9°, 5B.; Ag et Sn restent égaux en devenant relativement plus transparents (même radiochroïsme); mais Ce devient relativement plus opaque (radiochroïsme différent). Donc, le radiochroïsme du cérium l'écarte de la région de l'argent.

Rapprochant alors les quantités de Al, Zr, Ce et Ba équivalentes pour

degré 7°B. et abaissant le degré à 5°B., nous avons vu Al et Zr, d'un côté, devenir relativement plus opaques, Ba et Ce, d'autre part, devenir relativement plus transparents en restant égaux. Donc, son radiochroïsme place bien le cérium à côté du baryum et l'éloigne du zirconium, ainsi que des éléments à poids atomique encore plus faible.

Le poids atomique 140,25 est donc bien le seul qui s'accorde avec l'ensemble des propriétés radiométriques du cérium.

PHYSIQUE. — Sur le rendement lumineux des tubes au néon en fonction de leur diamètre. Note (¹) de M. Georges Claude, présentée par M. d'Arsonval.

Dans ma précédente Note (2), j'ai indiqué que j'avais vérifié, sur une nouvelle série de 5 tubes au néon, la loi de variation de la chute de potentiel le long de la colonne lumineuse en fonction du diamètre de ces tubes.

Il m'a paru intéressant de rechercher les conséquences de cette loi au point de vue du rendement lumineux. On pouvait penser que la diminution rapide de la chute entraînerait une amélioration corrélative du rendement à mesure de l'augmentation du diamètre : je dirai tout de suite que les essais photométriques entrepris sur cette même série de 5 tubes dans les mêmes conditions de pression (2<sup>mm</sup>,9) et de densité de courant (6 ampères par décimètre carré) n'ont pas justifié cette manière de voir. Quand on effectue ces essais, une chose frappe en effet à première vue, c'est l'efficacité beaucoup moindre des gros tubes : à courant égal, leur puissance lumineuse est lamentable par rapport à celle des petits tubes. Ainsi, le moindre voltage réclamé par les gros tubes ne correspond pas à un rendement meilleur. En réalité, la puissance lumineuse dépend, non du courant seul, mais de la puissance électrique.

Pour permettre d'apprécier de suite à sa valeur la portée de ce travail, je dois insister tout d'abord sur l'incertitude considérable des mesures photométriques dans un pareil cas.

La différence très grande entre la lumière du néon et celle des autres sources est une première difficulté; le fait si curieux observé par MM. Broca et Laporte, et qui est absolument spécial à la lumière du néon, en est une autre: on sait que, d'après ces savants, chaque observateur perçoit le rouge de façon fort différente, en sorte que

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 2 mars 1914.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 16 février 1914.

dans le photométrage, par dix observateurs exercés, d'un tube au néon de 45<sup>mm</sup> sous 0,88 A, MM. Broca et Laporte ont pu relever des chiffres échelonnés entre 62 bougies et 205 bougies par mètre. Pour situer par rapport à cette série les résultats ci-après, je dirai que j'y figurerais moi-même avec un chiffre sans doute voisin de 150 bougies.

J'ai atténué les erreurs de ces mesures en comparant, dans chaque cas, une tranche du tube à mesurer toujours avec la même tranche d'un autre tube à néon bien formé, constamment traversé par le même courant. Cette seconde tranche sert donc d'étalon secondaire, et l'on a ainsi à comparer deux lumières de même couleur, chose relativement aisée. La difficulté est alors limitée à l'étalonnage de cette tranche une fois pour toutes, par rapport à un étalon qui, dans l'espèce, a été une lampe Carcel, en raison de la couleur déjà rougeâtre de sa lumière. Si les valeurs absolues restent de cette façon incertaines, du moins peut-on accorder plus de confiance aux valeurs relatives des divers tubes les uns par rapport aux autres.

Les comparaisons se faisaient à l'aide d'un prisme triangulaire blanc entre la tranche étalon et une tranche de longueur variable du tube étudié.

On relevait en même temps la différence de potentiel aux bornes, le courant et la puissance totale, sauf quelques points en ce qui concerne cette dernière, le watt-mètre ayant été détériore. Plusieurs séries de lectures ont été faites, dont les résultats photométriques différaient quelquefois entre eux de plus de 10 pour 100. C'est la moyenne de ces essais qui est indiquée ci-dessous;  $\cos \varphi$ , avec la signification qui lui a été donnée dans ma Note du 12 décembre 1910, a été trouvé en moyenne compris entre 0,85 et 0,90. Dans les cas où la mesure du wattmètre n'a pu être prise, on a calculé la puissance en supposant  $\cos \varphi = 0,87$ . L'erreur due à la présence du wattmètre dans le circuit n'a malheureusement pas été corrigée, et cette erreur, appréciable pour les petits tubes, m'a fait abandonner les résultats relatifs au tube de  $5^{\rm mm}$ , 6.

	•	<del>-</del> :	•					Rend.lumin.
Diamètre du tube.	Courant I.	Diff. de pot. aux bornes E.	Chute le long col. lumin. e.	Puissance totale EI cos φ.	Puissance consommée, d. col. lumin. eI cos φ.	Puissance lumin.	Rendement lumineux global.	non compris perte électrodes.
67	A 2,1	670 °	315	1260 (mes.)	567 (calc.)	ь 1020	${f w:b\atop 1,23}$	w:h o,55
41,5	0,82	790	510	575 (mes.)	364 (calc.)	78o	0,74	0,47
21	0,21	1575	1260	278 (mes.)	230 (calc.)	590	0,47	0,39
10,7	0.05	2600	2300	113 (calc.)	100 (calc.)	240	0,47	0,42

Ce Tableau, malgré le caractère précaire et incertain des mesures photométriques, met en évidence plusieurs choses intéressantes.

1º La puissance lumineuse, à densité de courant égale, n'augmente pas comme les sections, mais à peine comme les diamètres; or, si le courant croît comme le carré du diamètre, nous savons que par contre la chute de

potentiel dans la colonne décroît comme l'inverse du diamètre, en sorte qu'au total la puissance électrique absorbée dans la colonne ne croît que comme le diamètre, et comme la puissance lumineuse augmente approximativement suivant la même loi, il en résulte que la quantité de lumière produite est liée à l'énergie dépensée.

2º Si l'on considère le rendement de la colonne lumineuse seule, les très gros et les très petits tubes sont désavantagés; mais, à cela près, le rendement se conserve excellent entre des limites de diamètre étendues : de 40<sup>mm</sup> à 10<sup>mm</sup>.

Si l'on considère, au contraire, le fonctionnement global, on voit combien est néfaste l'influence de la chute de potentiel aux électrodes, toujours voisine de 300 volts, sur le tube de 67<sup>mm</sup> et même sur celui de 41<sup>mm</sup> pour les longueurs de 5<sup>m</sup> utiles employées dans ces essais. Les tubes de 67<sup>mm</sup> sont à tous égards de détestables outils. Les tubes de 40<sup>mm</sup> à 45<sup>mm</sup> doivent euxmêmes avoir une longueur importante pour présenter un rendement convenable. Au contraire, dans les tubes de 10<sup>mm</sup> à 20<sup>mm</sup> et même 25<sup>mm</sup>, cette influence de la perte aux électrodes est pratiquement bien faible dès les longueurs de 5<sup>m</sup>. Et comme, par une heureuse chance, ces diamètres de 25<sup>mm</sup> à 10<sup>mm</sup> sont justement ceux vers lesquels le rendement dans la colonne elle-même est optimum, il en résulte que c'est à eux qu'on devra s'adresser de préférence (fragilité à part) quand la question rendement entrera en ligne.

3° La puissance lumineuse fournie par un tube de longueur donnée diminuant à peu près comme son diamètre sans que le rendement en souffre, on peut donc constituer avec des tubes de petit diamètre peu longs des sources de faible puissance lumineuse et très économiques, 200 bougies, par exemple, à 0,66 watt par bougie tout compris, ce qui était resté jusqu'ici tout à fait en dehors des possibilités de l'éclairage par luminescence. Quant à la durée de ces tubes de petit diamètre, qui pourrait prêter à quelque inquiétude, elle est tout aussi bien assurée que celle des gros tubes, à la seule condition que la règle de la faible densité de courant aux électrodes que j'ai formulée (¹) soit respectée. C'est ainsi que j'ai observé une durée de 4300 heures pour un tube de 7<sup>mm</sup> de diamètre et de 6<sup>m</sup> de long, et il ne semble pas que cette durée ait rien d'exceptionnel.

<sup>: (1)</sup> Comptes rendus, 22 mai 1911.

ÉLECTRICITÉ. — Sur un paratonnerre au radium. Note de M. B. SZILARD, présentée par M. J. Violle.

On sait que les paratonnerres à pointes ne provoquent un écoulement appréciable d'électricité qu'à condition que l'électricité atmosphérique tende à provoquer des décharges disruptives; et cela même lorsqu'on emploie des pointes très fines et multipliées. De plus, pour que la décharge soit réellement captée, il faut que la différence de potentiel entre la pointe et la nappe d'air chargée soit supérieure à celle qui existe entre cette dernière et un conducteur indépendant quelconque du voisinage. On ne peut donc guère conclure à un effet préventif certain d'un paratonnerre ordinaire, lequel n'offre, en outre, une protection vraiment efficace que dans un rayon limité et seulement lorsque les manifestations électriques ont déjà acquis un certain développement.

L'accumulation lente de la charge atmosphérique peut cependant provoquer ou faciliter la naissance des manifestations électriques de différentes façons: par le fait même que la faible charge des nappes aériennes et des particules flottantes séparées donne naissance à des densités électriques plus fortes lorsqu'elles se réunissent; par le fait qu'une couche chargée donne toujours plus facilement lieu à des manifestations électriques qu'une couche neutre, sous l'influence d'autres couches chargées (les réseaux de haute tension sont en effet plus souvent atteints que les lignes télégraphiques); enfin par l'action indirecte que peuvent exercer sur les nappes primitivement peu chargées, les autres couches aériennes fortement chargées et éloignées, dans leur déplacement rapide.

Ces considérations généralement admises m'ont conduit à examiner si un paratonnerre faisant intervenir en plus les propriétés des rayons radioactifs dans la protection, ne serait pas plus efficace que le simple paratonnerre à pointe.

Voici les effets qu'on pourrait attendre d'un paratonnerre ordinaire muni d'un disque garni de radium placé sous la pointe : Comme conséquence immédiate, la couche d'air environnant le disque deviendra, suivant la quantité de la substance employée, plusieurs millions de fois plus conductrice que d'habitude. Cette conductibilité, assurée même à une distance considérable de la pointe, abaissera fortement le potentiel normal de l'atmosphère et effectuera en même temps un échange d'électricité entre les différentes couches superposées.

Simultanément, un écoulement d'électricité se produira entre l'atmosphère et la

terre, et cela non plus par décharges brusques irrégulières limitées à une seule pointe, mais par un courant constant ininterrompu passant à travers une nappe d'un rayon de plusieurs dizaines de mètres; la conductibilité progressive de l'air sur la pointe concentrera l'écoulement dans sa direction.

•Cet écoulement sera d'ailleurs, en raison de la loi de conduction électrique des gaz ionisés, d'autant plus intense que le potentiel régnant sera plus élevé. Une certaine tension dépassée, l'ionisation par choc se produit, capable de transporter des courants intenses.

Les rayons radioactifs ont aussi la propriété d'abaisser le potentiel explosif. Si alors, malgré le débit constant, la tension du milieu arrivait à monter à un potentiel tel qu'une décharge disruptive se produisit, celle-ci jaillirait lorsqu'elle serait encore faible et bien avant qu'elle n'ait pris naissance dans des conditions normales. Les étincelles pourront être amorcées à distance, mais jailliront de préférence sur la pointe où la conductibilité progressive de l'air les conduira.

Enfin, si malgré toute l'action préventive, de grosses décharges arrivaient à prendre naissance, elles subiraient à la fois l'effet de la conductibilité de l'air qui les transportera d'une distance assez considérable au paratonnerre, et l'effet de l'amorce qui les fera jaillir dans un état primitif de développement lorsque leur efficacité est encore moindre que ne le serait celle de l'étincelle non amorcée.

La masse d'air ionisée autour du disque peut être considérée comme un prolongement de celui-ci et lui assurerait ainsi un grand rayon d'action. L'air ionisé dans le voisinage effectuant un contact intime entre la pointe et l'atmosphère jouerait en outre le même rôle que les ramifications de la prise de terre (¹) qui ont pour but d'établir un contact aussi parfait que possible entre le paratonnerre et la terre.

Tenté par ces hypothèses, j'ai réalisé un paratonnerre au radium destiné à suivre quantitativement les phénomènes ci-dessus.

Ce paratonnerre d'essai, pour être facilement transportable, consiste en trois tubes de laiton s'emboîtant les uns dans les autres et ayant une longueur totale de 350cm environ, laquelle peut être réduite à volonté. Cette série de tubes est montée sur un support massif en ébonite reposant sur un socle en fonte. Sur l'extrémité supérieure de l'appareil s'applique une couronne de petites pointes et, en dessous, un disque portant la substance radioactive correspondant à 2mg de bromure de radium.

Ce disque, légèrement bombé vers le haut, est construit en cuivre rouge (épaisseur = 1<sup>mm</sup>; diamètre = 250<sup>mm</sup>). La substance est fixée sur sa partie supérieure sous forme de ruban circulaire d'une largeur de 28<sup>mm</sup>, disposé concentriquement au centre et à une certaine distance du bord.

Il est très important de pouvoir construire de tels disques résistants à l'action de la pluie et aux changements de température. La substance active

<sup>(1)</sup> J. VIOLLE. Comptes rendus, séance du 17 février 1913.

précipitée par l'électrolyse à la surface du disque convient. On arrive aussi à combiner le radium avec un émail adhérant à la surface du disque : c'est à cette méthode que je me suis arrêté de préférence, bien que par ce procédé on n'obtienne que relativement peu de rayons α.

En faisant fonctionner une petite machine statique (longueur d'étincelle = 5°m) dans le laboratoire où se trouve l'appareil, on arrive à faire dévier l'aiguille (350 volts) de l'électromètre relié à la tige, même à une distance de 4<sup>m</sup> à 5<sup>m</sup>. En remplaçant l'électromètre par un tube de Geissler sensible, celui-ci s'illumine. Ces expériences réussissent mieux en plein air que dans un laboratoire, mais ne réussissent en aucun cas si l'on retire le disque au radium de l'appareil.

En exposant le dispositif à l'air libre dans un endroit dégagé ou bien proéminent, on voit l'aiguille dévier brusquement et le tube de Geissler s'illuminer. Ces expériences ont été faites en un air relativement calme, alors que le paratonnerre sans disque ne donnait aucun résultat.

L'intensité du courant constamment transmis par ce dispositif est très variable, de l'ordre de 10<sup>-7</sup> ampère, alors que le courant transmis par l'air à l'état normal est de 10<sup>-16</sup> ampère. L'ordre de grandeur se trouve donc multiplié environ par un milliard.

Ce chiffre ne comprend pas le courant qui pourrait être provoqué par l'ionisation par choc ou par décharge disruptive que le dispositif de mesure actuel n'aurait pas pu mesurer.

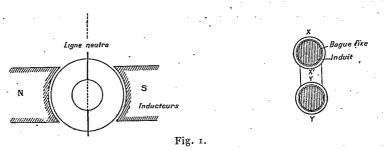
ÉLECTRICITÉ. — Sur une disposition de bagues ou de balais pouvant remplacer le collecteur dans les dynamos électriques. Note de M. H. PARODI, présentée par M. E. Bouty.

On a déjà construit des dynamos électriques à collecteur, dans lesquelles cet organe de la machine était constitué par une partie de l'enroulement induit : les spires de l'induit étant dénudées sur une fraction de leur longueur pour permettre le contact avec les balais fixes. Ces balais dans la disposition classique ont une épaisseur supérieure au pas de l'enroulement afin de toucher toujours au moins deux spires sur une certaine longueur.

On ne changera évidemment rien au fonctionnement électrique de la machine si l'on utilise pour le contact la totalité du contour de l'induit dans le plan XY, c'est-à-dire si l'on remplace les balais ordinaires par deux bagues collectrices XX', YY' entourant l'induit et le touchant.

Si nous réduisons maintenant l'épaisseur de ces bagues de manière qu'elle devienne inférieure au pas de l'enroulement, le contact ne se fera plus que sur une seule spire et il n'y aura plus commutation au sens ordinaire du mot, mais simplement contact continu d'un anneau collecteur fixe sur la bague hélicoidale mobile constituée par l'enroulement lui-même.

Le point de contact entre l'enroulement et l'anneau collecteur se déplace par rapport à ce dernier en tournant sur lui avec une vitesse de rotation N fois plus grande que celle de l'induit si l'enroulement induit a N spires.



Nous ne changerons rien à la disposition en question si nous matérialisons le contact mobile au moyen d'un balai tournant qui glisse à la fois sur l'anneau fixe et sur l'enroulement mobile. Ce balai, dans son mouvement relatif par rapport à l'induit mobile, décrit une trajectoire qui se confond avec l'enroulement lui-même et, dans son mouvement relatif par rapport aux inducteurs, il décrit le plan XX' ou YY'.

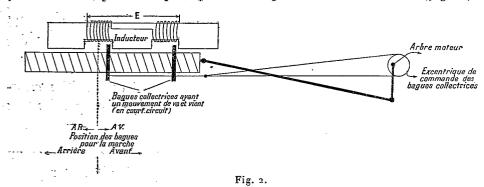
Ceci posé, nous voyons qu'on peut dire d'une façon générale qu'il est possible de réaliser une jonction continue et uniforme entre les extrémités d'un ou plusieurs enroulements fixes avec des points variables d'un enroulement mobile à condition de donner aux balais de contact un mouvement absolu tel:

- 1º Que, dans leur mouvement relatif par rapport au rotor, ils décrivent une courbe coincidant avec l'enroulement même du rotor;
- 2º Que, dans leur mouvement relatif par rapport au stator, iIs décrivent une surface dont la position est définie à chaque instant par une condition géométrique caractéristique du type de moteur considéré (plan XY fixe par rapport aux inducteurs dans le cas d'une dynamo à courant continu par exemple).

Il devient possible de concevoir toute une série de dynamos à courant

continuou alternatif, à mouvement continu ou alternatif, à pas d'enroulement constant ou variable, entièrement semblables aux dynamos électriques à collecteur correspondantes dans lesquelles le collecteur serait remplacé par un système de bagues collectrices ou de balais tournants.

C'est ainsi, par exemple, qu'il serait possible de construire (fig. 2) un



moteur à répulsion à mouvement alternatif en donnant aux balais tournants ou aux bagues collectrices un mouvement de va-et-vient par rapport aux inducteurs, analogue au mouvement du tiroir de distribution dans une machine à vapeur.

ÉLECTRICITÉ. — Influence de l'état de l'atmosphère sur la propagation et la réception des ondes hertziennes. Note (1) de MM. E. ROTHÉ et R. CLARTÉ, présentée par M. E. Bouty.

Le rôle que joue l'état de l'atmosphère dans la propagation des ondes hertziennes a été indiqué déjà dans des publications antérieures (²). Lorsqu'il s'agit d'étudier seulement l'influence des conditions atmosphériques sur la réception des radiotélégrammes, on peut se contenter de la méthode du téléphone (avec shunt ou transformateur à primaire réglable). Le galvanomètre balistique, avec détecteur, convient pour les tops uniques. Mais, si l'on désire une mesure fidèle de l'énergie à la réception, il est préférable d'utiliser un appareil thermique, comme le thermogalvanomètre de Duddel auquel nous avons eu déjà recours, à Nancy, pour les mesures préliminaires des 4, 11, 18, 25 mars, 1er avril et celles du 17 avril 1912 (éclipse de

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 2 mars 1914.

<sup>(2)</sup> E. Rothe, Comptes rendus, t. 154, 1912, p. 1454; Association française pour l'Avancement des Sciences, Nîmes, 1912, p. 191.

Soleil) ('). Mais sa sensibilité a été augmentée au point qu'un trembleur, analogue à celui qui sert au réglage des détecteurs à cristaux, suffit, à plusieurs mètres de distance, pour imprimer à l'équipage une déviation notable.

Influences atmosphériques. — Les signaux F. L. ont été étudiés pendant les mois de novembre et décembre toutes les fois qu'ils n'ont pas été masqués par des perturbations locales ou des émissions provenant des nombreux postes voisins de la frontière.

Il est très désirable que, pour les expériences définitives du Comité international, une entente puisse s'établir, afin d'éviter les émissions pendant les quelques minutes nécessaires aux mesures.

Il serait bon aussi d'émettre des traits de 10 secondes, séparés par un intervalle d'au moins 10 secondes, pour que l'appareil ait le temps de revenir au zéro.

Le courant continu produisant la même déviation que les traits de la tour, que nous appellerons courant équivalent, a oscillé autour d'une valeur moyenne de 80 microampères (antenne à 6 brins parallèles de cuivre distante de 50<sup>cm</sup>; diamètre 2<sup>mm</sup>; bobine d'accord de 0<sup>\Omega}, 7 de résistance).</sup>

Il est rare que les variations de l'énergie, proportionnelles au carré de l'intensité, dépassent d'un jour à l'autre 10 pour 100.

Nous avons pourtant constaté des variations importantes anormales, sans cause apparente, dont nous indiquons ci-dessous les dates.

La valeur moyenne de la déviation étant 63, on a eu :

			Déviation	s. Ciel.	Temp. max.	Temp. min.	Vent.
28 no	ovemb	re	76	temps couvert, pluie	10,6	7,4	SW faible
7 de	écemb	re	43	$\frac{1}{2}$ couvert	4,2	-1,4	SE très faible
12	»		<b>5</b> 0	ciel couvert	7,4	-6,8	W faible
29	))		<b>52</b>	<sup>3</sup> / <sub>4</sub> couvert, neige	-1,0	5,o	NW très faible

On peut seulement conclure de l'ensemble des nombres obtenus que le temps sec paraît défavorable; la pluie ne gêne pas malgré le mauvais isolement de l'antenne qui en résulte.

Mais on peut affirmer qu'il existe d'un jour à l'autre des variations largement supérieures aux erreurs expérimentales qu'on peut admettre.

<sup>(1)</sup> E. Rothé, loc. cit.

Différences entre le jour et la nuit. — La différence entre les réceptions de jour et de nuit n'est pas aussi accusée à toutes les époques de l'année, au moins si l'on compare les réceptions aux mêmes heures.

Ainsi en décembre on trouve pour les déviations :

•	Décembre.					
and the second	10.	12.	13.	14.		
10h30m, jour	70	56	50	76		
23h 39m, nuit	))	»	64	<b>»</b>		
Courant équivalent 81 microampères	•					

Il en est de même le 6 décembre où l'intensité du courant de nuit est à peine supérieure à l'intensité moyenne de jour (81 microampères pour le courant équivalent, comme dans la nuit du 13).

En février les différences sont plus accusées et nettement au profit de la nuit.

	Février.						
	19.	20.	21.	22.	23.	24.	
10h 39m, jour	74	70	72	76	76	78	
		<b>»</b>	90 (¹)	» .	86	1)	

Courant équivalent.

Les variations du carré de l'intensité atteignent 46 pour 100.

Les mesures préliminaires de l'éclipse 1912 avaient rendu manifestes des variations de 53 et 37 pour 100, les 25 mars et 1<sup>er</sup> avril, entre 15<sup>h</sup> 15<sup>m</sup> et 22<sup>h</sup> 15<sup>m</sup>.

Les différences sont beaucoup plus importantes entre le minimum et le maximum d'une même journée.

Le 4 avril 1912 on avait obtenu (sensibilité moindre) un maximum 69 à 24<sup>h</sup> (ciel très brumeux) qui est 1,9 fois plus grand que le minimum 36 observé à 8<sup>h</sup>.

D'après l'ensemble de ces résultats préliminaires, il semble que les mesures les plus utiles sont celles qui durent une journée entière, comme celles qui sont projetées au programme du Comité international.

Coucher du Soleil. — Des émissions spéciales ont été faites à la demande de M. Marchant, de Liverpool, pour rechercher si l'augmentation d'inten-

<sup>(1)</sup> Nuit étoilée, très belle, après un orage violent.

sité suit immédiatement le coucher du Soleil. Les déviations du galvanomètre Duddel ont été trouvées égales à Nancy:

		26 juillet.	-	
20ъ.	20 <sup>h</sup> 30 <sup>m</sup> .	21h.	21h30m.	22 <sup>h</sup> .
26	28	· 32	29	<b>2</b> 9

Il y a eu augmentation nette entre 20<sup>h</sup>30<sup>m</sup> et 21<sup>h</sup> suivie d'une légère diminution:

			. 2	7 octobre		• • •		
17h 20m.	17 <sup>h</sup> 25 <sup>m</sup> .	17 <sup>h</sup> 30 <sup>m</sup> .	17 <sup>h</sup> 35 <sup>m</sup> .	17 <sup>h</sup> 40 <sup>m</sup> .	17 <sup>h</sup> 45 <sup>m</sup> .	17 <sup>h</sup> 50 <sup>m</sup> .	18 <sup>h</sup> .	17 <sup>h</sup> 55 <sup>m</sup> .
25	3o	3o	29	26	40	3o	48	46

L'augmentation n'a été tout à fait nette qu'à la nuit complète; c'est pourquoi on n'indique ci-dessus que les mesures à partir de 17<sup>h</sup> 20<sup>m</sup>.

CHIMIE PHYSIQUE. — Étude de l'équilibre entre le chlorure de plomb et le chlorure de sodium en solution aqueuse. Note (¹) de M<sup>me</sup> N. Demassieux, présentée par M. H. Le Chatelier.

J'ai fait l'étude de l'équilibre entre le chlorure de plomb et le chlorure de sodium en solution aqueuse aux températures de 13°, 50° et 100°. L'ensemble des résultats est représenté graphiquement par les courbes suivantes, obtenues en portant en abscisses le chlorure de sodium en grammes dans 100° de solution et en ordonnées le chlorure de plomb en grammes dans 100° de solution.

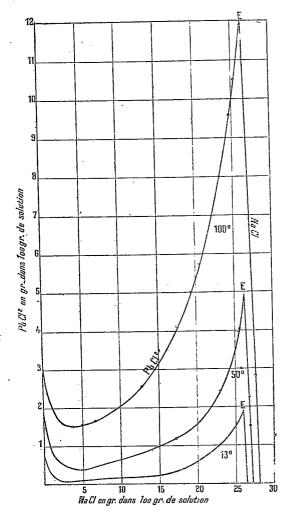
L'examen de ces courbes, ainsi que l'analyse du dépôt solide, montre que, à aucune de ces trois températures, le chlorure de plomb et le chlorure de sodium ne forment de combinaisons entre eux; la première branche de courbe correspond au dépôt de chlorure de plomb jusqu'au point de transition E, chlorure de plomb-chlorure de sodium, et la deuxième branche au dépôt de chlorure de sodium.

La solubilité du chlorure de plomb en présence des solutions de chlorure de sodium varie, comme cela a été remarqué pour la solubilité du chlorure de plomb dans les solutions d'acide chlorhydrique de concentration croissante, et dans beaucoup de cas analogues.

La solubilité diminue d'abord par suite de la présence d'un sel à ion

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 2 mars 1914.

commun. Ensuite elle augmente par la formation d'un sel double; mais ici il est impossible de l'isoler comme dans le cas du chlorhydrate d'ammoniaque et du chlorure de potassium, parce que ce sel est à l'état labile et



est plus soluble que le système chlorure de plomb-chlorure de sodium, ce qui constitue une différence essentielle avec les systèmes chlorure de plomb avec chlorhydrate d'ammoniaque et chlorure de plomb avec chlorure de potassium qui donnent des combinaisons définies et des courbes brisées. CHIMIE MINÉRALE. — Sur les alliages de cuivre, de nickel et d'aluminium. Note (1) de M. Léon Guillet, présentée par M. Henry Le Chatelier.

J'ai montré précédemment (2) l'influence très remarquable du nickel sur la structure et les propriétés des alliages de cuivre et de zinc.

Continuant mes recherches sur les alliages ternaires de cuivre, je résumerai très brièvement les résultats obtenus par des additions d'aluminium dans les alliages de cuivre et de nickel. Cette étude a porté sur un très grand nombre de produits; nous ne citerons que les séries les plus remarquables.

Propriétés mécaniques. — Tous les résultats des Tableaux suivants ont été obtenus sur métal coulé.

Ni.	Al.	Fe.	R.	ssai de	traction.			
Ni.	Al.	Fe.	B					
			11,	E.	A p. 100.	Σ.	Dureté (3).	Résilience (4).
	Premi	ère série :	Alliages	à 60 p	our 100	de cu	ivre.	
89,58	ο ΄	0,37	гт,6			»	•	3,1
38,41	0,48	0,21	19,2	•	-	))	-	4,6
38,24	1,09	0,24	22,0	11,0	_	))	•	6,2
7,01	2,05	0,31	27,0	24,6	•	»	•	3,7
6,50	3,00	$\dot{o}, 73$	5o,o		•	))		3,7
4,89	4,90	0,51		»	o ´	0		$3,_{7}$
2,82	6.80	0,78	74,0	<b>»</b>	2,0		v	3,4
9,56	9,67	0,80	61,3	»	1,0	4,5	235	3,1
	Deuxièr	ne série ;	Alliages	à 83 p	our 100	de cu	iere.	
7,72	0,00	0,19	10,0	<b>)</b> )				4,o
6,34	о,35	0,24	27,0	7,0		-	•	17,5
5,76	0,93	0,47	49,0	• •				7,2
4,92	1,90	0,60		»		,		•
3,95	3,01	0,32		»			•	$\frac{7}{4}$ , $\frac{2}{3}$
0,11	7,08	0,48	• •	<b>&gt;&gt;</b>				3,7
7,07	9,87	0,59		»	-			3,5
5,00	4,54	0,49	46,3	n	1,0	4,5	215	2,6
	18,41 18,24 7,01 6,50 4,89 2,82 9,56 7,72 6,34 5,76 4,92 3,95 0,11	9,58 0 8,41 0,48 8,24 1,09 7,01 2,05 6,50 3,00 4,89 4,90 2,82 6,80 9,56 9,67 Deuxièr 7,72 0,00 6,34 0,35 5,76 0,93 4,92 1,90 3,95 3,01 0,11 7,08 7,07 9,87	9,58 0 0,37 8,41 0,48 0,21 8,24 1,09 0,24 7,01 2,05 0,31 6,50 3,00 0,73 4,89 4,90 0,51 2,82 6,80 0,78 9,56 9,67 0,80  Deuxième série: 7,72 0,00 0,19 6,34 0,35 0,24 5,76 0,93 0,47 4,92 1,90 0,60 3,95 3,01 0,32 0,11 7,08 0,48 7,07 9,87 0,59	9,58 0 0,37 11,6 8,41 0,48 0,21 19,2 8,24 1,09 0,24 22,0 7,01 2,05 0,31 27,0 6,50 3,00 0,73 50,0 4,89 4,90 0,51 65,0 2,82 6,80 0,78 74,0 9,56 9,67 0,80 61,3  **Deuxième série : Alliages** 7,72 0,00 0,19 10,0 6,34 0,35 0,24 27,0 6,34 0,35 0,24 27,0 6,76 0,93 0,47 49,0 4,92 1,90 0,60 44,3 3,95 3,01 0,32 59,6 0,11 7,08 0,48 32,3 7,07 9,87 0,59 30,0	9,58 0 0,37 11,6 9,6 18,41 0,48 0,21 19,2 10,5 18,24 1,09 0,24 22,0 11,0 7,01 2,05 0,31 27,0 24,6 6,50 3,00 0,73 50,0 40,0 4,89 4,90 0,51 65,0 3 2,82 6,80 0,78 74,0 3 9,56 9,67 0,80 61,3 3  Deuxième série: Alliages à 83 per 7,72 0,00 0,19 10,0 3 6,34 0,35 0,24 27,0 7,0 6,34 0,35 0,24 27,0 7,0 6,76 0,93 0,47 49,0 34,0 4,92 1,90 0,60 44,3 3 3,95 3,01 0,32 59,6 3 0,11 7,08 0,48 32,3 3 7,07 9,87 0,59 30,0 3	9,58 0 0,37 11,6 9,6 2,5 $8,41$ 0,48 0,21 19,2 10,5 9,0 $8,24$ 1,09 0,24 22,0 11,0 14,0 7,01 2,05 0,31 27,0 24,6 2,0 6,50 3,00 0,73 50,0 40,0 2,0 4,89 4,90 0,51 65,0	9,58 0 0,37 11,6 9,6 2,5 3 8,41 0,48 0,21 19,2 10,5 9,0 3 8,24 1,09 0,24 22,0 11,0 14,0 3 7,01 2,05 0,31 27,0 24,6 2,0 3 6,50 3,00 0,73 50,0 40,0 2,0 3 4,89 4,90 0,51 65,0 3 0 0 2,82 6,80 0,78 74,0 3 2,0 5,9 9,56 9,67 0,80 61,3 3 1,0 4,5 Deuxième série : Alliages à 83 pour 100 de cu 7,72 0,00 0,19 10,0 3 8,0 10,1 6,34 0,35 0,24 27,0 7,0 31,5 3 4,92 1,90 0,60 44,3 3 1,5 8,7 4,92 1,90 0,60 44,3 3 1,5 8,7 3,95 3,01 0,32 59,6 3 3,5 10,1 3,95 3,01 0,32 59,6 3 3,5 10,1	18,41   0,48   0,21   19,2   10,5   9,0

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 2 mars 1914.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, t. 155, 1912, p. 1512.

<sup>(3)</sup> Dureté à la bille sous 2000 kg.

<sup>(4)</sup> Résilience sur éprouvettes de 10 × 10mm, avec mouton rotatif.

3,6

Avec des pourcentages de 14 et 16 d'aluminium, les métaux sont impossibles à usiner, par suite de leur fragilité.

Propriétés mécaniques à l'état coulé. Essai de traction. Composition chimique. Al. E. Α p. 100. Σ. · Cu. Ni. Fe. B. Dureté. Résilience. Troisième série : Alliages à 90 pour 100 de cuivre. , 10,0 0,00 0,13 12,5 4,3 89,75 10,07 23,0 31,5 55 8,7 89,959,320,43 0,230,87 8,66 0,28 41,3 123 **8**,1 90,17 89,70 8,01 2,00 53,o 4,0 5,6 0,24 154 4,3 6,723,14 0,13 37,64,0 89,9960 5,01 4,87 0,59 20,3 18,9 89,539,0 24 53 89,53 3,07 6,850,5720,3 27,0 15,6

La dernière éprouvette a donné des résultats erronés par suite de soufflures.

1,5

Il a été impossible, en de nombreux essais, de noter d'une façon précise la limite élastique et la striction.

On voit que:

9,71

0,39

89,73

- 1º Une addition très faible d'aluminium améliore considérablement les qualités de l'alliage; peut-être joue-t-il alors le rôle de réducteur sur les oxydes contenus dans le bain;
- 2º La charge de rupture et la dureté croissent très rapidement avec la téneur en aluminium, passent par un maximum pour décroître ensuite; le le maximum de leurs valeurs est d'autant plus élevé que la teneur en cuivre est plus basse et il correspond à une teneur en aluminium d'autant plus faible que le pourcentage de cuivre est plus élevé;
- 3º Il y a parfois discordance entre la dureté et la charge de rupture; cela provient sans doute de ce qu'on est en présence de métaux fragiles pour lesquels l'essai de traction est très délicat;
- 4º On peut obtenir sur métal coulé des charges de rupture de 70<sup>kg</sup> à 75<sup>kg</sup>; mais les allongements et la résilience sont alors faibles.

Structure. — L'examen au microscope de ces alliages met en vue les conclusions suivantes :

Première série. — Tous les alliages sont formés d'une solution acide, hétérogène, à l'exception du dernier produit qui renferme 10 pour 100

d'aluminium et a sensiblement même structure que l'alliage

$$Cu = 90$$
;  $Al = 10$ .

Deuxième série. — Jusqu'à 5 pour 100 d'aluminium, les alliages sont formés d'une solution solide unique. A 7 pour 100 d'aluminium apparaît le constituant spécial qui augmente avec la teneur de ce métal.

Troisième série. — Tous les alliages sont formés d'une solution solide, à l'exception du dernier qui contient 10 pour 100 d'aluminium.

On voit donc que la structure est la même que celle des alliages binaires cuivre-aluminium à même teneur en aluminium.

Influence des traitements. — Le recuit agit évidemment en uniformisant la solution solide; mais il faut souvent un temps très prolongé. C'est ainsí que l'alliage

$$Cu = 82,20$$
;  $Al = 2,50$ ;  $Ni = 14,98$ 

n'apparaît pas homogène au microscrope après un recuit de 10 heures à 900°.

La trempe n'a d'action que sur les alliages renfermant le constituant  $\beta$  des bronzes d'aluminium.

Quant au forgeage, il modifie considérablement les propriétés mécaniques à l'exception de la résilience, comme le montre l'exemple suivant : Composition de l'alliage :

$$\acute{G}u = 82,20$$
;  $Al = 2,50$ ;  $Ni = 14,98$ ;  $Zn = 0,23$ ;  $Fe = 0,06$ ;  $Pb = traces$ .

Propriétés du métal coulé :

$$R = 58.6$$
; A pour 100 = 5;  $\Sigma = 7.3$ ; Dureté = 191; Résilience = 6.0.

Propriétés du métal forgé et recuit :

$$R = 77.8$$
; A pour 100 = 11;  $\Sigma = 20.7$ ; Dureté = 250; Résilience = 6.0.

Ce sont là des propriétés très remarquables pour un alliage de cuivre. En résumé: certains alliages cuivre-nickel-aluminium présentent des propriétés exceptionnelles qui démontrent à nouveau l'intérêt industriel et du titre fictif et du domaine de la solution solide pure.

CHIMIE ORGANIQUE. — Passage des éthers diméthyliques des glycols acétyléniques à ces glycols. Note de M. R. Lespieau, présentée par M. A. Haller.

La réaction du trioxyméthylène sur les dérivés magnésiens acétyléniques fournit certainement des alcools, et Jotsitch en particulier a pu passer ainsi de l'acétylène au glycol C<sup>4</sup> H<sup>6</sup> O<sup>2</sup>; mais d'une part les rendements sont assez faibles, ne serait-ce que par suite de la production de formals, d'autre part il est difficile d'extraire l'alcool du milieu où il a pris naissance; s'il s'agit de glycols, la difficulté est plus grande encore, ceux-ci étant peu solubles dans l'éther, et se décomposant d'une façon explosivé quand on les distille, s'ils ne sont pas privés de tout sel métallique.

Or j'ai montre (') que l'éther chlorométhylique réagit sur les dérivés magnésiens acétyléniques en donnant des éthers-oxydes avec des rendements acceptables; on peut passer de ces éthers aux glycols par déméthylation, ainsi que je m'en suis assuré en prenant comme point de départ les trois composés suivants:

```
\begin{array}{ll} CH^3 \odot CH^2 \cdot C \equiv C \cdot CH^2 \odot CH^3, & CH^3 \odot CH^2 \cdot C \equiv C \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot CH^3, \\ CH^3 \odot CH^2 \cdot C \equiv C \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot C \equiv C \cdot CH^2 \cdot CH^3. \end{array}
```

Mais comme la démethylation a été faite par l'action de l'acide bromhydrique, il a d'abord fallu empêcher la fixation de cet hydracide, qu'il eût été difficile d'éliminer ensuite; à cet effet on commence par fixer 2<sup>at</sup> de brome sur les triples liaisons. On arrive ainsi à des corps bromés que j'ai déjà décrits (<sup>2</sup>), sauf le second, lequel est un liquide bouillant à 132° sous 15<sup>mm</sup>.

Ces composés se déméthylent facilement quand on les maintient quelques heures à 100°, dans un ballon traversé par un courant d'acide bromhydrique; lors du refroidissement le contenu du ballon cristallise, on purific par dissolution dans le pétrole bouillant. De cette façon on a obtenu les bromures suivants:

```
CH<sup>2</sup>Br.CBr = CBr.CH<sup>2</sup>Br, fondant à 69°, 5-70°, 5;

CH<sup>2</sup>Br.CBr = CBr.CH<sup>2</sup>.CH<sup>2</sup>OH, fondant à 64°-65°;

CH<sup>2</sup>Br.CBr = CBr.CH<sup>2</sup>.CBr = CBr.CH<sup>2</sup>Br, fondant à 86°-87°.
```

<sup>(1)</sup> Bull. Soc. chim., 4e série, t. V, p. 308.

<sup>(2)</sup> Ann. de Phys. et de Chim., Se série, p. 137.

La fonction alcool du second, établie par l'analyse, est confirmée par l'existence d'une phényluréthane fondant à 88°-89°.

On voit que dans les mêmes conditions la fonction alcool primaire s'éthérifie ou ne s'éthérifie pas, suivant qu'elle est en  $\alpha$  ou en  $\beta$  par rapport au groupe CBr = CBr. Les groupes CH²Br, sans doute à cause de leur voisinage, sont ici doués d'une aptitude très marquée à réagir; le brome qu'ils renferment est précipité à froid en quelques heures par une solution de nitrate d'argent dans l'alcool aqueux, et cela quantitativement, alors que les autres atomes de brome présents dans la même molécule ne sont pas touchés.

De ces bromures on passe quantitativement aux acétines par action de l'acétate d'argent, et l'on arrive ainsi aux trois composés suivants:

```
C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>O<sup>2</sup>.CH<sup>2</sup>.CBr = CBr.CH<sup>2</sup>.O<sup>2</sup>CH<sup>3</sup>, fondant à 61°;

C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>O<sup>2</sup>.CH<sup>2</sup>.CBr = CBr.CH<sup>2</sup>.CH<sup>2</sup>OH, liquide bouillant à 168°, sous 16<sup>mm</sup>;

C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>O<sup>2</sup>.CH<sup>2</sup>.CBr = CBr.CH<sup>2</sup>.CBr = CBr.CH<sup>2</sup>.O<sup>2</sup>CH<sup>3</sup>, fondant à 59°-60°.
```

Par saponification on obtient les glycols bromés suivants :

CH<sup>2</sup>OH.CBr = CBr.CH<sup>2</sup>OH, fondant à 116°,5-117°,5, dont la diphényluréthane fond à 186°-187°;

CH<sup>2</sup>OH. CBr = CBr. CH<sup>2</sup>. CBr = CBr. CH<sup>2</sup>OH, fondant à 116°-117°, dont la diphényluréthane fond à 205°-206°.

Le glycol en C5, obtenu liquide, n'a pu être purifié faute de matière.

L'enlèvement du brome sous l'action de la poudre de zinc en présence d'alcool, a fourni avec le premier corps le glycol en C<sup>4</sup> de Jotsitch, avec le second un glycol biacétylénique en C<sup>3</sup>, nouveau.

Ce dernier, le glycol CH<sup>2</sup>OH. C = C. CH<sup>2</sup>. CH<sup>2</sup>. C = C. CH<sup>2</sup>OH, fond à 88°, 5-89°, 5; par dépôt de ses solutions dans le benzène bouillant, il forme un feutrage d'aiguilles soyeuses, minces, rappelant l'ouate par leur toucher et leur porosité vis-à-vis des liquides; il donne facilement une diphényluréthane, celle-ci fond à 180°.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur la cyclisation des dicétones 1.4. Note de M. E.-E. Blaise, présentée par M. A. Haller.

La seule réaction de cyclisation des dicétones 1.4 connue jusqu'ici est celle qui, par déshydratation de ces dicétones, conduit aux homologues du furfurane. Ayant étudié antérieurement, d'une manière systématique, la

cyclisation des dicétones acycliques, j'avais été conduit à penser que les dicétones 1.4 devaient, vraisemblablement, être capables de se cycliser d'une manière différente pour fournir des alcoylcyclopenténones:

Dès cette époque, j'avais fait quelques essais sur l'acétonylacétone, mais sans succès, et le désir de tenter la même réaction sur des homologues de cette dicétone est un des motifs qui m'ont conduit à rechercher une méthode générale de préparation des dicétones 1.4. J'ai montré, dans une précédente Note, comment ces dicétones peuvent s'obtenir sans grande difficulté, grâce à l'emploi des dérivés organométalliques mixtes du zinc.

J'ai repris d'abord mes essais antérieurs sur l'acétonylacétone, et je me suis convaincu qu'en effet, il n'est pas possible de transformer cette dicétone en méthylcyclopenténone. Comme l'emploi des déshydratants acides conduit aux dérivés furfuraniques, on ne peut songer à utiliser que les alcalis comme agents de cyclisation. Or, fait non signalé jusqu'ici, l'acétonylacétone est très sensible à l'action des alcalis. J'ai essayé les corps alcalins les plus divers, depuis la potasse et la soude caustiques jusqu'aux carbonates et aux cyanures, et il m'a toujours été impossible d'isoler la moindre trace de méthylcyclopenténone. On constate seulement, ou que la dicétone ne subit aucune modification, ou qu'elle se transforme en une résine rouge. Par contre, le dipropionyléthane se comporte d'une manière toute différente et se laisse transformer, sans aucune difficulté, en méthyléthylcyclopenténone.

A la suite de divers essais, j'ai reconnu que les conditions les plus favorables sont les suivantes: on mélange la dicétone avec son poids d'une solution méthylalcoolique de potasse à 10 pour 100, puis on chauffe au bain-marie, à reflux, pendant 20 minutes. Il suffit alors de chasser l'alcool méthylique au bain-marie, dans le vide, de reprendre le résidu par l'éther, laver à l'eau, sécher sur le sulfate de sodium anflydre, chasser le solvant et distiller le résidu. On obtient ainsi la méthyléthylcyclopenténone avec un rendement de 80 pour 100 environ.

Cette cétone constitue un liquide mobile, réfringent, à odeur rappelant celle des cétones cycliques du goudron de bois, bouillant à 90°, 5 sous 15<sup>mm</sup>. Il est facile de mettre en évidence, dans ce composé, la fonction cétonique, à l'aide des réactifs habituels de cette fonction. La semicarbazone cristallise en aiguilles et fond à 267°; la p-nitrophénylhydrazone forme de belles

aíguilles, rouges par transparence, à reflets métalliques; elle fond à 204°. J'ai, d'ailleurs, pu établir sans difficulté la constitution de cette cétone par oxydation au moyen du permanganate de potassium. Comme on peut le prévoir, cette oxydation donne, avec un bon rendement, de l'acide acétique et de l'acide β-propionylpropionique:

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ C^2H^5 - C \\ CH^3 - C \\ CO \end{array} + O^3 + H^2O = CH^3CO^2H + C^2H^5 - CO - CH^2 - CH^2 - CO^2H. \end{array}$$

Ce dernier fond à 37° et a été identifié, par comparaison directe, avec un échantillon d'acide synthétique.

Il me paraît infiniment probable que cette réaction de cyclisation est applicable à toutes les dicétones acycliques 1.4 non méthylées et l'exception présentée par le premier terme de la série, l'acétonylacétone, est d'autant plus curieuse.

J'ai tenté jusqu'ici d'appliquer cette même réaction de cyclisation à une dicétone mixte : l'acétonylacétophénone

$$C^6 H^5 - CO - CH^2 - CH^2 - CO - CH^3$$
,

dans le but de rechercher si la présence du méthyle terminal, qui doit entrer en réaction, serait encore un obstacle à la cyclisation.

L'acétonylacétophénone, assez difficile à obtenir à l'état pur, est un liquide qui, contrairement aux indications de Paal, bout à peu près sans aucune décomposition à 162° sous 12<sup>mm</sup>. Traitée par la potasse méthylalcoolique, dans les conditions indiquées pour le dipropionyléthane, elle ne subit pas de modification appréciable, et si l'on emploie la potasse éthylalcoolique à 20 pour 100, on n'obtient que des produits résineux, comme dans le cas de l'acétonylacétone.

Il semble donc que la réaction de cyclisation n'est pas applicable aux dicétones 1.4 méthylées. Je pensais, cependant, avoir un moyen de tourner la difficulté. En effet, Paal a indiqué qu'en traitant l'éther phénacylacétylacétique par la potasse alcoolique, on obtient un acide déhydroacétonylacétonhénone-carbonique, or, ce corps aurait pu présenter précisément la constitution d'un acide phénylcyclopenténone-carbonique qui, étant β-cétonique, aurait dû conduire à la phénylcyclopenténone, par perte d'anhydride carbonique.

Mais mes recherches sur ce point m'ont montré qu'il est impossible d'enlever à l'acide de Paal de l'anhydride carbonique; elles permettent d'ailleurs de mettre très sérieusement en doute la constitution de cet acide. Je signalerai enfin que, dans un travail paru tout récemment, M. Willstaeter a observé . la formation de cyclopenténones dans l'action des alcalis sur les homologues de l'éther diacétylsuccinique, circonstance qui m'a engagé à publier la présente Note.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur l'éther oxalacétique. Note de M. H. GAULT, présentée par M. A. Haller.

L'éther oxalacétique se prépare très facilement par condensation de l'éther oxalique avec l'éther acétique en présence de sodium ou d'éthylate de sodium en milieu éthéré ou alcoolique (').

Dans tous les cas, on obtient le sel de sodium correspondant, que les acides étendus décomposent, en mettant l'éther libre en liberté. On purifie cet éther brut en le lavant à plusieurs reprises avec une solution de bicarbonate de potassium et en le distillant ensuite sous pression réduite par petites portions de 30° à 50°; si l'on s'écarte de cette dernière règle, on observe une décomposition notable et l'on obtient toujours un résidu de distillation important.

L'éther oxalacétique distillé, bien que parfaitement pur, n'est pas stable et, même à température ordinaire, il s'altère plus ou moins rapidement, soit lorsqu'on l'abandonne à lui-même, soit surtout au contact de composés alcalins. Lorsqu'on tente de distiller un éther ainsi altéré, il se décompose plus ou moins rapidement et le résidu de distillation s'accroît dans des proportions considérables: dans certains cas même, le produit devient totalement indistillable. J'ai été amené, en me basant sur les résultats des recherches que j'ai exposées dans une Note récente (²), à étudier à nouveau les produits d'altération de l'éther oxalacétique et les conditions dans lesquelles cette altération se produit.

Dans tous les cas que j'ai étudiés jusqu'à présent, le composé essentiel qui prend ainsi naissance à partir de l'éther oxalacétique, en particulier par distillation ou à la longue, est la lactone oxalocitrique, composé résultant de l'élimination d'une molécule d'alcool entre deux molécules d'éther oxalacétique, et si l'éther altéré n'est plus distillable sans décomposition, c'est que, comme je l'ai montré, la lactone qu'il renferme et qui constitue le résidu de la distillation, est elle-même indistillable et fournit par alcoolyse et élimination d'anhydride carbonique, l'éther ααβγ-propanetétra-

<sup>(1)</sup> Lieb. Ann., t. CCXLVI, p. 317.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, t. 158, 2 mars 1914, p. 632.

carbonique. C'est évidemment ce dernier éther qui avait été précédemment obtenu, à côté de la lactone elle-même, par L.-J. Simon (') précisément au cours de ses recherches sur les produits d'altération de l'éther oxalacétique. L'éther oxalacétique rigoureusement pur distille au contraire sous pression réduite, sans laisser de résidu appréciable, et la distillation apparaît ainsi comme un moyen d'établir la présence de lactone dans l'éther oxalacétique à condition qu'on se protège contre toute cause de lactonisation. Ces causes, en dehors de l'action de l'acétate de potassium ou des amines, sont assez nombreuses et je vais indiquer brièvement les plus intéressantes.

- I. L'éther oxalacétique pur se lactonise progressivement à la longue et plus ou moins rapidement suivant son degré de pureté initiale.
- II. L'éther oxalacétique se lactonise sous l'action de la chaleur : en chauffant l'éther pur à 150° au bain d'huile pendant 4 heures, la proportion de lactone formée atteint 70-80 pour 100. De là résulte précisément la nécessité d'éviter toute surchauffe dans la distillation de l'éther oxalacétique.
- III. L'éther oxalacétique se lactonise intégralement au contact de solutions de bicarbonate ou de carbonate de potassium, lorsque ces solutions sont suffisamment diluées pour que le sel de potassium correspondant de l'éther ne se sépare pas à l'état solide. Dans le cas contraire, en effet, le sel séparé échappe naturellement à toute transformation.
- IV. L'éther oxalacétique résultant de l'acidification directe du sel de sodium initial contient lui-même toujours une certaine quantité de lactone qu'on retrouve naturellement comme résidu dans la distillation de l'éther brut. La présence de cette lactone n'a d'ailleurs rien qui puisse surprendre, puisque Wislicenus (²) a montré qu'elle se forme précisément par action de l'éthylate de soude, en l'espèce l'agent de condensation employé sur l'éther oxalacétique.

L'éther oxalacétique jouit de propriétés acides caractéristiques.

Il fournit en particulier très facilement le sel correspondant de potassium par action des solutions de bicarbonate et surtout de carbonate de potassium sur sa solution éthérée. Le sel formé au sein des solutions très concentrées de carbonate (50 pour 100) est pratiquement insoluble; il n'en est pas de même lorsqu'on le prépare par action des solutions même saturées de bicarbonate qui le dissolvent et le lactonisent partiellement.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 138, p. 1505.

<sup>(2)</sup> Lieb. Ann., t. CCXCV, p. 349.

L'éther oxalacétique se distingue ainsi essentiellement de la lactone oxalocitrique dont le sel de potassium est au contraire très soluble dans les solutions de bicarbonate et de carbonate de potassium. Cette différence dans les solubilités des deux sels fournit un procédé très commode de séparation et, jusqu'à un certain point, de dosage des deux composés dans leurs mélanges.

On peut de ce qui précède tirer un certain nombre de conclusions :

- 1. Les lavages de la solution éthérée d'éther oxalacétique brut avec une solution saturée de bicarbonate de potassium ne doivent pas être prolongés outre mesure : s'ils ont pour résultat en effet, d'éliminer les produits acides accessoires et spécialement la lactone, ils déterminent aussi une dissolution et une lactonisation partielle de l'éther.
- 2. La purification de grandes quantités d'éther oxalacétique par distillation est pénible et désavantageuse : on ne peut, en effet, l'effectuer que par petites portions et de toute manière, elle laisse un résidu qui abaisse plus ou moins le rendement. Il est préférable d'employer le procédé suivant : l'éther oxalacétique brut est transformé en sel de potassium correspondant à l'aide d'une solution concentrée de carbonate de potassium dans des conditions que j'aurai l'occasion de décrire en détails dans une autre publication. Cette transformation, si elle a été convenablement effectuée, élimine d'une part, la lactone oxalocitrique et les produits acides accessoires et, d'autre part, aussi les produits neutres. Le sel ainsi obtenu est très stable, au contraire de l'éther libre et dans les limites de temps où j'ai pu me placer, et c'est sous cette forme qu'il semble indiqué de conserver l'éther oxalacétique. Par simple acidification à froid, il fournit un éther absolument pur (trouvé C pour 100 et H pour 100, 50,82 et 6,48 au lieu de 51,06 et 6,38).
- 3: Les diverses solutions carbonatées ayant servi au lavage de l'éther oxalacétique brut, les résidus de distillation de l'éther constituent autant de sources plus ou moins abondantes de lactone oxalocitrique et, par suite, d'éther propanetétracarbonique et d'acide tricarballylique.
- 4. L'éther oxalacétique brut constitue une matière première tout à fait avantageuse pour la préparation directe de la lactone oxalocitrique dont il renferme en effet déjà une certaine proportion.

La lactone oxalocitrique enfin n'est pas le seul produit accessoire que l'on puisse isoler au cours de la préparation de l'éther oxalacétique : il se

forme en effet, dans certains cas, et dans des conditions que je n'ai pu encore établir avec exactitude, de très petites quantités d'un éther α-pyronique dont j'indiquerai ultérieurement la constitution détaillée.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur les isomères stéréochimiques de quelques γ-glycols.

Note de M. Georges Dupont, présentée par M. A. Haller.

J'ai indiqué, dans deux Notes précédentes ('), la possibilité de séparer un certain nombre de γ-glycols acétyléniques, obtenus par la méthode de Jotsitch, en deux isomères stéréochimiques dont la théorie permettait de prévoir l'existence. L'hydrogénation de ces corps m'a en outre conduit, dans un certain nombre de cas, aux isomères des glycols saturés (²).

Sur les deux isomères obtenus dans chaque cas, la théorie indique qu'un seul doit être dédoublable en inverses optiques; or l'un fond, en général, une trentaine de degrés plus haut que le deuxième et est beaucoup moins soluble dans la plupart des dissolvants; lequel de ces deux isomères est dédoublable? Tel est le problème qui reste à résoudre.

Dans la présente Note, j'indiquerai les résultats de l'étude de deux nouveaux glycols acétyléniques; la facile cristallisation des deux isomères de l'un d'eux permettait d'espèrer trouver, dans l'étude des formes cristallines, la solution cherchée. Si cet espoir ne s'est point réalisé, du moins cette étude apporte-t-elle quelques indications précieuses.

## I. Di-p. tolylbutine-diol sym. : $CH^3C^6H^4 - CHOH - C \equiv C - CHOH - C^6H^4CH^3$ .

Ce corps, obtenu avec un excellent rendement par l'action de l'aldéhyde toluique sur le dibromomagnésium-acétylène, se sépare aisément, par lévigation répétée à l'éther froid, en ses deux constituants:

Premier isomère. — La fraction insoluble dans l'éther, recristallisée dans l'alcool, donne de petits prismes, à symétrie clinorhombique avec antihémiédrie, fondant à 173°, très biréfringent.

 $a:b:c=1,242:1:1,307; \gamma=80^{\circ}57'$ . Formes rencontrées : p(001),  $h^1(100)$ ,  $a^{\frac{1}{2}}(\overline{2}01)$  et une forme antihémiédrique  $g^3(\overline{1}20,\overline{1}20)$ . Clivage facile parallèle aux faces  $h^1$ .

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 148, p. 1522; id., t. 149, p. 1381. (2) Thèse de doctorat, Paris, 1912 (Ann. de Phys. et Chim., 8° série, t. XXX, p. 524).

Cette forme cristalline étant superposable à son inverse, on ne peut rien conclure de cette étude au sujet des isomères optiques.

Deuxième isomère. — Obtenu, par évaporation de la solution éthérée, en longs prismes tricliniques; il fond à 127°.

 $\alpha = 87^{\circ}30'$ ,  $\beta = 112^{\circ}22'$ ,  $\gamma = 80^{\circ}24'$ ; a:b:c=1,066:1:0,7455. Formes rencontrées:  $h^{1}(100)$ ,  $g^{1}(010)$ , p(001),  $g^{3}(1\overline{2}0)$ ,  $x(\overline{1}22)$ ,  $a^{1}(\overline{1}04)$ . Clivage facile parallèle aux faces  $h^{1}$ .

Tous les cristaux obtenus se sont montrés cristallographiquement superposables entre eux, alors qu'ils ne le sont point à leur image. On peut donc en conclure que, ou bien on a affaire à l'isomère indédoublable, ou bien à une forme racémique de l'isomère dédoublable.

Éther benzoïque. — Le premier isomère, chaussé quelque temps avec du chlorure de benzoyle et de la pyridine, donne une dibenzoïne, très peu soluble dans l'alcool, qui cristallise de ce solvant en sines paillettes susibles à 125°. Le deuxième isomère ne m'a pas donné, dans ces conditions, de produits cristallisés.

Hydrogénation catalytique. — Ces deux isomères, agités en solution alcoolique et en présence de noir de platine dans une atmosphère d'hydrogène, ont fixé sensiblement 4<sup>at</sup> d'hydrogène par molécule pour donner les deux isomères du di-p. totylbutane-diol-1.4.: [CH<sup>3</sup>.C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>CH.OH.CH<sup>2</sup>]<sup>2</sup>.

Le premier isomère cristallise dans l'alcool en fines aiguilles fondant à 133°-134°; le deuxième cristallise de CCl\* en fines aiguilles fondant à 103°-104°.

II. Di-p. méthoxyphénylbutine-diol sym.: [CH<sup>3</sup>.O.C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>.CHOH.C\equiv ]<sup>2</sup>.— Ce glycol (<sup>4</sup>), obtenu à partir de l'aldéhyde anisique, est à peu près insoluble dans l'éther. Un commencement de séparation peut se faire par extraction à l'éther acétique à froid.

Premier isomère. — La fraction difficilement soluble dans l'éther acétique donne, après cristallisation dans l'alcool, de petits prismes non mesurables, fusibles à 131°-132°.

Deuxième isomère. — Les parties extraites, par évaporation, de l'éther acétique sont soumises à une précipitation fractionnée de l'acétone par l'eau. Les dernières fractions précipitées, recristallisées dans le chloroforme, donnent de fines aiguilles fusibles à 112°-113°.

<sup>(1)</sup> Déjà préparé brut par Jotsitch qui donne pour point de fusion 121°-123° (J. S. phys. chim. r., t. XXXVIII, p. 651).

Hydrogénation catalytique. — Le premier isomère fixe, en solution alcoolique, 4<sup>at</sup> d'hydrogène par molécule, pour donner, avec un bon rendement, le glycol saturé correspondant (CH<sup>3</sup>O. C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>. CHOHCH<sup>2</sup>)<sup>2</sup> qui cristallise du tétrachlorure de carbone en fines aiguilles fondant à 115°-116°.

Le deuxième isomère m'a donné un mélange, duquel j'ai pu extraire une petite quantité d'un corps fusible à 138°, présentant, à l'analyse, la composition du glycol saturé attendu. Son point de fusion anormal porte, toutefois, à croire qu'on a plutôt affaire à un produit d'hydrogénation du glycol, sur les noyaux benzéniques. La trop petite quantité de produit obtenue ne m'a pas permis d'élucider ce point.

III. Réaction colorée des γ-glycols. — L'acide sulfurique donne, avec la plupart de ces glycols acétyléniques ou saturés, des colorations variées, parfois extrêmement intenses brunissant à chaud. Les colorations données par deux isomères sont, en général très voisines, mais peuvent ne pas être identiques.

Cette réaction s'obtient encore avec les éthers de ces glycols et aussi, comme je le montrerai dans une prochaine Note relative à ces corps, avec les dicétones correspondantes; les carbures et les alcools correspondants essayés ne m'ont donné aucune coloration; il semble donc que cette réaction soit assez caractéristique des liaisons à l'oxygène de deux carbones en position y.

Colorations obtenues: jaune pour le diméthyle et le dipentaméthylène-butine-diols; rouge jaune pour le tétraméthyle, le tétraéthyle, le diméthyldiéthylbutine-diols; rouge vif pour le dianisylbutine-diol et pour les diphényle, ditolyle et dianisylbutane-diols; violet pour le dicinnamyle et le diméthyldiphénylbutine-diols; vert jaune enfin pour le tétraphénylbutine-diol. Le diphényle et le ditolylbutine-diols sont simplement noircis, alors que les glycols saturés correspondants, ainsi que la dibenzoïne du second, virent vivement au rouge.

Conclusion. — Bien que cette étude n'ait point encore permis de résoudre le problème des isoméries optiques, elle donne une indication précieuse pour une étude ultérieure dans ce sens : c'est sur le premier isomère (précisément le plus aisé à obtenir) que les essais de dédoublement ont le plus de chance de succès. Enfin, incidemment, j'ai trouvé dans le cours de cette étude, une réaction colorée qui peut être précieuse pour caractériser ces glycols et leurs dérivés.

CHIMIE ORGANIQUE. — Composés iodés obtenus avec l'orthonitraniline et l'acide orthonitrosulfanilique. Note (¹) de M. Paul Brenans, présentée par M. E. Jungfleisch.

Pour enlever le groupe SO's H de l'acide iodonitrosulfanilique

$$C^6H^2I_6(SO^3H)_4(NO^2)_2(NH^2)_1$$

Körner et Contardi (²) chauffent son sel de baryum à 120°-130° pendant 3 heures avec un excès d'acide sulfurique à 60°B. D'après ces savants, une faible proportion du produit échange normalement son groupe sulfo contre un atome d'hydrogène pour fournir une nitraniline iodée, fusible à 122°, considérée par eux comme l'isomère C<sup>6</sup>H<sup>3</sup>I<sub>6</sub>(NO<sup>2</sup>)<sub>2</sub>(NH<sup>2</sup>)<sub>4</sub>, car elle donne par substitution de l'hydrogène au groupe NH<sup>2</sup> le nitrobenzène iodé C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>I<sub>3</sub>(NO<sup>2</sup>)<sub>4</sub>; ils préparent en remplaçant par l'iode le groupe NH<sup>2</sup> de cette iodonitraniline le nitrobenzène diiodé C<sup>6</sup>H<sup>3</sup>I<sup>2</sup><sub>2.3</sub>(NO<sup>2</sup>)<sub>4</sub>, isomère nouveau, fusible à 110°, 2.

Dans cette réaction, une autre portion de l'acide nitrosulfanilique iodé remplaçant son groupe SO³H et l'atome d'iode par deux atomes d'hydrogène se change en orthonitraniline C⁵H⁴(NO²)₂(NH²)₁, l'iode ainsi libéré réagit sur une troisième partie qui n'a perdu que son groupe sulfo et donne une nitraniline diiodée, fusible à 152°, qui est l'isomère

puisqu'elle donne naissance par substitution de l'hydrogène au groupe NH<sup>2</sup> à un nitrobenzène diiodé connu C<sup>6</sup>H<sup>2</sup>I<sup>3</sup><sub>3.5</sub>(NO<sup>2</sup>), fondant à 104°, 4.

Quatre années avant la publication de ce travail, j'ai obtenu (3), dans l'action du chlorure d'iode sur l'orthonitraniline, une nitrauiline monoiodée, fusible à 123°, que j'ai considérée comme l'isomère C6H3I4(NO2)2(NH2)1.

J'ai transformé cette nitralinine iodée par substitution de l'iode au groupe NH<sup>2</sup> en un nitrobenzène diiodé nouveau, l'isomère C<sup>6</sup>H<sup>3</sup>I<sup>2</sup><sub>3.6</sub>(NO<sup>2</sup>), fusible à 109°-110°, qui par réduction fournit l'aniline diiodée C<sup>6</sup>H<sup>3</sup>I<sup>2</sup><sub>3.6</sub>(NH<sup>2</sup>),

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 2 mars 1914.

<sup>(2)</sup> KÖRNER et CONTARDI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma, 5e série, 15, II, 18 novembre 1906, p. 577 à 579.

<sup>(3)</sup> Brenans, Comptes rendus, t. 135, 1902, p. 178.

fondant à 88°; j'ai changé enfin cette nouvelle base en phénol diiodé, l'isomère C'H3I23.6(OH), fusible à 99°.

Dans l'action du chlorure d'iode sur l'orthonitraniline j'ai obtenu aussi (1) une nitraniline diiodée, fondant à 154° (corr.) et qui est l'isomère nouveau C6 H2 I24.6 (NO2)2 (NH2), car je l'ai transformé par substitution de l'hydrogène au groupe NH2 en un nitrobenzène diiodé, l'isomère C6 H3 I23.5 (NO2)4, fusible à 103°, identique au nitrobenzène diiodé que j'ai obtenu à l'état pur, par une substitution analogue, avec la paranitraniline diiodée C6 H2 I22.6 (NO2)4 (NH2)4.

En comparant les propriétés des dérivés iodés ayant pour origine l'acide nitrosulfanilique avec celles des composés iodés de même composition que j'ai préparés avec l'orthonitraniline, on est frappé de leur ressemblance.

La constitution de la nitraniline diiodée de Körner et Contardi

étant celle de la nitraniline diiodée que j'ai décrite, ces deux nitranilines iodées d'origine différente sont le même composé.

On ne pouvait pas admettre sans contrôle l'identité de l'orthonitraniline monoiodée et du nitrobenzène diiodé de ces savants avec les isomères que j'ai obtenus, puisque les constitutions attribuées à ces composés étaient différentes. J'ai donc refait le travail de Körner et Contardi, et je me suis assuré que leurs dérivés iodés sont identiques aux composés que j'ai décrits.

En effet, un échantillon constitué par un mélange des nitranilines iodées des deux origines fond à 123°; de plus, ces composés fournissent le même dérivé acétylé C<sup>6</sup>H<sup>3</sup>I(NH<sup>2</sup>) (NHCOCH<sup>3</sup>), fusible à 112°.

Les nitrobenzenes diiodés issus, par une réaction normale, de ces nitranilines monoiodées sont aussi le même isomère.

Il me restait à montrer que la constitution adoptée par ces auteurs était inexacte et que celle que j'ai donnée devait être maintenue. J'ai donc cherché de nouvelles preuves à l'appui de la constitution que j'ai attribuée à la nitraniline iodée C<sup>6</sup>H<sup>3</sup>I<sub>4</sub>(NO<sup>2</sup>)<sub>2</sub>(NH<sup>2</sup>), et aux corps iodés qui en dérivent.

Une première preuve réside dans la transformation en diiodobenzène de l'aniline diiodée C<sup>6</sup>H<sup>3</sup>I<sup>2</sup><sub>3.6</sub> (NH<sup>2</sup>)<sub>4</sub>, issue de la nitraniline iodée

$$G^6 H^3 I_4 (NO^2)_2 (NH^2)_{1.4}$$

<sup>(1)</sup> Brenans, Comptes rendus, t. 136, 1903, p. 236.

Il est évident que la substitution normale de l'hydrogène au groupe NH<sup>2</sup> de cette base conduirait au diiodobenzène C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>I<sup>2</sup><sub>1.4</sub>, alors que la base de formule C<sup>6</sup>H<sup>3</sup>I<sup>2</sup><sub>2.3</sub> (NH<sup>2</sup>), qui aurait pour origine la nitraniline iodée de Körner et Contardi C<sup>6</sup>H<sup>3</sup>I<sub>6</sub> (NO<sup>2</sup>)<sub>2</sub> (NH<sup>2</sup>), fournirait par cette réaction le diiodobenzène C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>I<sup>2</sup><sub>1.2</sub>. L'expérience réalisée a été concluante puisque j'ai obtenu l'isomère C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>I<sup>2</sup><sub>1.4</sub>, fusible à 129°, avec un rendement de 30 pour 100; cette réaction fournit aussi du diiodophénéthol

## $C_{6}H_{3}I_{5}(OC_{5}H_{2})$

en aiguilles incolores, fusibles à  $46^{\circ}$  (théorie pour C<sup>8</sup>H<sup>8</sup>OI<sup>2</sup>; I = 67,91; trouvé : I = 67,71 et 68,03).

J'ai pense aussi à transformer cette aniline diiodée  $C^6H^3I^2_{3.6}(NH^2)_1$ , en triiodobenzène  $C^6H^3I^3$ . Cette base doit fournir, si sa constitution est exacte, l'isomère  $C^6H^3I^3_{4\cdot 2\cdot 4}$ , tandis que si sa formule est  $C^6H^3I^2_{2\cdot 3}(NH^2)_1$ , elle donnerait naissance au triiodobenzène  $C^6H^3I^3_{1\cdot 2\cdot 3}$ .

Körner et Belasio (1) ont préparé le triiodobenzène C6 H3 I3, 2, 4 avec une aniline diiodée obtenue par Körner par réduction du nitrobenzène diiodé C6 H3 I2, 6 (NO2), fusible à 109°-110°. Je n'ai pas trouvé trace dans la littérature chimique de ce dernier travail attribué à Körner et le nitrobenzène diiodé fusible à 109°-110°, ainsi que l'aniline diiodée qui en dérive, fusible à 88° sont des composés que j'ai décrits (loc. cit.) et dont la constitution découle de celle de l'orthonitraniline iodée C6 H3 I4 (NO2)2 (NH2)1, qui est la matière première pour leur préparation. Quoi qu'il en soit, le triiodobenzène C6 H3 I3, qui a cette origine, possède les propriétés indiquées par ces auteurs; il fond à 91°,5 (théorie pour C6 H3 I3: I = 83,55; trouvé: I = 83,15 et 83,30).

Il restait à préparer le triiodobenzène  $C^6H^3I^3_{4\cdot 2\cdot 4}$  en partant d'une aniline diiodée de constitution certaine. Je me suis adressé à l'isomère  $C^6H^3I^2_{2\cdot 4}(NH^2)_4$ ; cette base m'a fourni le triiodobenzène  $C^6H^3I^3_{4\cdot 2\cdot 4}$ , en aiguilles prismatiques, incolores, fusibles à  $91^\circ, 5$ , identique à celui préparé par Körner et Belasio en partant de l'aniline  $C^6H^3I^2_{3\cdot 6}(NH^2)_4$  (théorie pour  $C^6H^3I^3: I=83,55$ ; trouvé: I=83,36).

L'aniline diiodée, fournissant par des réactions normales soit le diiodobenzène C<sup>6</sup> H<sup>4</sup> I<sup>2</sup>, , soit le triiodobenzène C<sup>6</sup> H<sup>3</sup> I<sup>3</sup>, , constitue bien l'isomère C<sup>6</sup> H<sup>3</sup> I<sup>2</sup>, , (NH<sup>2</sup>), ; le nitrobenzène diiodé d'où cette base dérive

<sup>(1)</sup> Körner et Belasio, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma, 5e série, 17, I, 6 juin 1908, p. 679-690.

reste l'isomère  $C^6H^3I^2_{3\cdot 6}(NO^2)_4$ , et enfin l'orthonitraniline monoiodée l'isomère  $C^6H^3I_4(NO^2)_2(NH^2)_4$ , les deux composés de Körner et Contardi constituant les mêmes isomères.

MINÉRALOGIE. — Les phénomènes métamorphiques à l'île de Sériphos (Archipel). Note de M. Const.-A. Ktenas, transmise par M. A. Lacroix.

L'examen de la constitution des roches cristallophylliennes de Syra et de Siphnos, et surtout de celles qui sont riches en sodium, comme par exemple les roches à glaucophane, à albite, à paragonite, à augites jadéitiques, nous a déjà indiqué que le métamorphisme, auquel est due leur formation, ne pouvait pas être le dynamo-métamorphisme (¹); indépendamment de l'âge de ces couches, une action endogène se fait voir partout.

Dès lors, j'ai poursuivi des études analogues dans les formations avoisinantes et surtout dans l'île de Sériphos, en recherchant la suite des formations rapportées plus haut (2). On y trouve de bas en haut les couches suivantes, qui ont subi un métamorphisme complet:

- 1° Des gneiss pauvres en mica muscovite (épaisseur maximum 100<sup>m</sup>), avec intercalation des gneiss à biotite;
- 2º Du marbre (épaisseur maximum 15<sup>m</sup>) et au-dessus de la dolomie (épaisseur maximum 10<sup>m</sup>): l'un et l'autre font parfois défaut;
  - 3º Une zone des cornéennes et des roches à ilvaïte;
- 4° Des kalkgneiss et des gneiss à épidote avec de rares intercalations du kalkglimmerschiefer.

Le tiers environ de l'île est occupé par un granite à biotite (3) sans aucune disposition parallèle, qui traverse les couches 1, 2 et 3 et forme à la surface un massif elliptique dont le grand axe, d'une longueur de  $9^{\rm km}$  environ,

<sup>(1)</sup> Const.-A. Ktenas, Tschermaks Mitteilungen, t. XXVI, 1907, p. 257, et Comptes rendus, 27 juillet 1908.

<sup>(2)</sup> Des renseignements partiels sur la constitution de l'île de Sériphos (Fiedler, Lepsius, Vallindas) faisaient prévoir une composition très variée. Mes premières recherches ont été exécutées dès le commencement de l'année 1910. (Publication d'enchères pour l'exploitation de la mine du cap de Chalara de Sériphos. Athènes, Ministère des Finances, 1910.)

<sup>(3)</sup> La publication de la Carte pétrographique de l'île comprendra la description détaillée de ses roches et de ses minéraux.

se dirige vers le Nord-Est; toutes les couches ont une disposition périclinale autour de lui. Elles sont traversées par beaucoup de filons et de filonscouches de microgranite, de quartz-porphyre et d'aplite.

Le gneiss de la couche la plus basse est le plus souvent pauvre en mica muscovite; mais c'est la biotite avec ou sans hornblende qui se développe abondamment dans le gneiss, au voisinage d'amas de magnétite; ceux-ci, au nombre de 6 dans l'horizon 1, s'approchent tantôt du contact avec le granite, tantôt du marbre superposé, qui est traversé lui aussi par des filons granitiques; il est alors transformé, quelquefois dans toute son épaisseur, en des roches composées d'actinote, de wollastonite, de grenat et d'épidote; ces couches sont le gisement de cristallisations parfaites constituées surtout par du grenat et de l'épidote; des intercalations d'une composition minéralogique analogue se trouvent aussi parfois dans le gneiss lui-même.

La liaison des filons éruptifs et des gisements des grenatites et des épidotites montre que la formation de ces derniers est due à l'intervention des substances apportées par l'intrusion granitique; cette théorie, soutenue depuis longtemps par l'école française, surtout après les recherches classiques de Michel-Lévy, Barrois et A. Lacroix, trouve encore ici une nouvelle confirmation.

Partout où la couche de marbre et celle de dolomie manquent, le gneiss vient en contact avec une zone qui possède parfois une constitution minéralogique toute particulière; différentes cornéennes à andalousite, à augite, à
hornblende, à grenat ou à diopside, le plus souvent très riches en feldspath,
y paraissent à la partie orientale; elles sont accompagnées de grenatites et
d'épidotites, plus rarement de gneiss à épidote ou à actinote. Quant à la
partie occidentale, tandis que les cornéennes à diopside n'y manquent pas,
ce sont pourtant des formations, composées d'actinote et de feldspath ou
d'actinote et d'ilvaite, qui y jouent le rôle principal. Ce dernier minéral
prend un développement considérable (¹); il constitue, avec de l'actinote
et du quartz, des agrégats qui possèdent ordinairement une structure
radiale; ils forment des couches entières qui alternent avec les filonscouches de granite et des roches à actinote et feldspath.

De larges filons et des géodes remplies de cristaux d'ilvaïte, qui peuvent atteindre une longueur de 30cm, et de prase, prouvent de même ici l'abon-

<sup>(1)</sup> C'est Fiedler qui a observé le premier l'ilvaïte à Sériphos (Reise durch alle Teile des Königreiches Griechenland, t. II, 1841, p. 116).

dance des solutions qui ont circulé durant l'intrusion granitique. Des amas de magnétite s'intercalent parfois dans la zone en question.

Le kalkgneiss recouvre à la partie nord de Sériphos la zone 3 et constitue la couche la plus récente de l'île; c'est le seul horizon qui ne se voit pas

en contact avec le massif elliptique de granite.

Ce rapide coup d'œil nous fait donc distinguer la liaison intime qui unit les cornéennes présentant tous les caractères d'un métamorphisme de contact, d'une part avec les roches à ilvaîte et d'autre part avec les gneiss et les formations provenant du métamorphisme des calcaires. L'influence endogène a donc contribué à donner à l'île sa composition minéralogique.

Une dernière venue aplitique, suivie de solutions ferrugineuses très abondantes, a achevé le cycle de l'évolution de l'île; ces solutions ont donné naissance aux grands gisements de minerai de fer de l'horizon 2; elles sont caractérisées par la présence de substances dues à des minéralisateurs

(barytine et fluorine).

MINÉRALOGIE. — Sur les figures de déshydratation du ferrocyanure de potassium. Note de M. C. GAUDEFROY, présentée par M. F. Wallerant.

Les cristaux sur lesquels ont été faites les observations suivantes ont la forme de tables carrées, possédant apparemment la symétrie quadratique, mais composées en réalité d'un grand nombre d'individus monocliniques associés autour de leur axe binaire, lequel est un axe quasiquaternaire du réseau. Ces individus étant mêlés inextricablement, je n'emploierai ici que la notation quadratique.

Karl Pape (1), en chauffant le ferrocyanure de potassium, obtint des figures d'efflo-

rescence, vaguement circulaires sur la face p et elliptiques sur les autres.

J'ai observé que la déshydratation se produit à la température ordinaire, dès que la tension de vapeur d'eau est inférieure à 3mm de mercure. La substance blanche pulvérulente qui résulte de cette transformation est anhydre, et les figures ont le même aspect, qu'elles soient produites à 15° ou à 45°.

Au début du phénomène, de longues bandes d'efflorescence très étroites, parallèles à p, envahissent les faces latérales des tables carrées, tandis que la face p elle-même

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann., t. II, 1865, p. 517, 531.

se recouvre de figures polygonales dont les côtés, plus ou moins arrondis, se rapprochent souvent d'une circonférence. Les meilleures figures sont celles qu'on obtient isolées dans la masse cristalline, quelquefois à 1cm de toute surface, en laissant les cristaux 2 ou 3 jours sous une cloche desséchée à l'acide sulfurique.

Ces figures sont opaques, mais on peut y faire pénétrer un liquide qui les rende transparentes, de l'huile de vaseline par exemple.

Elles sont aplaties suivant p, leur épaisseur peut atteindre un dixième de millimètre et leur diamètre  $\mathbf{r}^{mm}$ . Elles se rapprochent d'un type que je vais décrire d'abord. Sa forme serait à peu près celle d'un octogone régulier : quatre des côtés sont parallèles aux diagonales de la face p; les quatre autres, parallèles aux arêtes b, sont interrompus en leur milieu par une saillie ou par un angle rentrant. La masse est fendillée par des craquelures dont les plus constantes et les plus nettes sont les quatre diagonales qui joignent les sommets opposés de l'octogone.

Entre nicols croisés, on remarque d'abord une croix noire formée de quatre secteurs de 15° à 20° seulement, se dirigeant du centre de la figure vers les côtés parallèles aux arêtes b du cristal. Ce sont eux qui brisent quatre côtés de l'octogone en faisant ordinairement saillie. Ils sont compris latéralement entre deux lignes brisées en échelons. Je les désigne par la lettre A. Le reste de la figure forme une croix brillante composée de quatre grands secteurs biréfringents, dont chacun est divisé en trois petits secteurs distincts, par les diagonales de l'octogone. Le secteur médian B a 45° d'ouverture et s'éteint parallèlement à sa bissectrice, le secteur droit C s'éteint à 5° environ vers la droite, et l'autre C', symétrique de C, à 5° vers la gauche.

A l'aide d'une lame de quartz teinte sensible on peut voir que la différence de marche est de même signe dans les secteurs contigus C, B, C', ainsi que dans les trois secteurs opposés, mais qu'elle est de signe contraire dans les secteurs situés à 90° les uns des autres. Une figure de o<sup>mm</sup>, 03 d'épaisseur environ a, dans ces conditions, deux secteurs verts et deux orangés, correspondant à une biréfringence de l'ordre du <sup>4</sup>/<sub>500</sub>.

Il n'est pas rare de trouver un quadran complet possédant à la fois les quatre secteurs A, B, C, C'; mais le plus souvent quelques secteurs manquent et les autres sont d'autant plus ouverts. On trouve même des figures formées d'une seule plage. Si elle est orientée optiquement comme le secteur B de la figure complète, par exemple, elle a la forme d'un rectangle dont les côtés sont parallèles aux diagonales de la face p.

En général, le centre des figures est ainsi formé d'une seule plage. Les autres ne prennent naissance qu'à des distances plus ou moins grandes du centre, c'est-à-dire à des époques variables de la croissance. Sans prétendre expliquer toutes ces particularités: l'orientation optique des plages, la localisation de telle plage dans tel secteur, l'ouverture plus ou moins grande de chaque secteur, on peut du moins en rapprocher d'autres phénomènes analogues de la Cristallographie. La fluorine ('), par exemple, n'est pas toujours isotrope: le cube se divise quelquefois en 24 tétraèdres dont le sommet commun est au centre du cristal et dont les bases sont les triangles rectangles formés sur les faces par une arête et deux diagonales. Chacun de ces tétraèdres est biréfringent et son orientation optique est en corrélation avec sa position dans le cube. Le nitrate double de plomb et de baryum (2), bien qu'il cristallise en octaèdres réguliers, n'est pas isotrope non plus: chaque pyramide ayant pour sommet le centre du cristal et pour base une face de l'octaèdre est optiquement uniaxe et se trouve orientée de telle sorte que l'axe optique est normal à la face de l'octaèdre.

On s'accorde généralement aujourd'hui pour attribuer cette biréfringence à un état de tension interne survenu pendant la croissance, et prenant, pour cette raison, une orientation déterminée par rapport aux faces des cristaux.

Une hypothèse analogue peut convenir aux figures de déshydratation du ferrocyanure de potassium. Là, comme dans la fluorine ou le nitrate de plomb et de baryum, il y a une corrélation entre l'orientation optique et la surface d'accroissement d'un secteur, corrélation très nette malgré la courbure des faces.

D'ailleurs, le départ de 3<sup>mol</sup> d'eau ayant rompu l'équilibre cristallin, on conçoit très bien qu'il en résulte des tensions internes dans la substance transformée et que la direction de ces tensions dépende de la surface cristalline attaquée. La matière déshydratée ne prendrait ensuite que très lentement une position d'équilibre, et c'est pourquoi elle resterait biréfringente.

BOTANIQUE. — Variations culturales progressives du Champignon basidiomycète charnu (Tricholoma nudum). Note de M. Louis Matruchot, présentée par M. Gaston Bonnier.

Depuis une douzaine d'années, je poursuis quelques expériences de longue haleine en vue de rechercher l'influence des conditions de milieu sur

<sup>(1)</sup> Cf. F. Wallerant, Mémoire sur la fluorine (Bull. Soc. minéralogique, t. XXI).

<sup>(2)</sup> Cf. F. Wallerant, Théorie des anomalies optiques (Bull. Soc. minéralogique, t. XXI).

la variabilité d'un Champignon basidiomycète, le Tricholoma nudum, vulgairement « Pied-bleu ».

L'expérimentation sur les Champignons basidiomycètes charnus est rendue difficile par la lenteur de leur évolution et aussi par le fait qu'on ignore, pour presque tous, les conditions mêmes du développement normal, autrement dit qu'on ne sait pas les cultiver. Mais des recherches antérieures, effectuées en collaboration avec M. J. Costantin (¹), ayant déterminé avec assez de précision les conditions de développement du Pied-bleu, j'ai choisi cette espèce comme matériel d'études.

Parmi les problèmes que je m'étais posés, figurait celui de l'acclimatation en cave de ce Champignon, c'est-à-dire de sa culture indéfiniment renouvelée, à l'obscurité et à température constante, pendant un temps très long (2).

La première série d'expériences, dont je vais donner ici les résultats, a porté sur des cultures issues d'un unique mycélium originel, cultivé sur meules de feuilles de hêtre, et bouturé indéfiniment, une fois chaque année au cours de l'hiver, à l'aide de filaments mycéliens encore jeunes pris sur une culture de l'année précédente.

- 1. Tout d'abord le mycélium ainsi bouturé montre une vitalité indésiniment persistante. Ceci a d'autant plus d'intérêt théorique et d'importance pratique qu'il n'en est pas de même pour le Champignon de couche, dont le mycélium, cultivé sur du fumier fermenté, ne se prête, comme on sait, qu'à un petit nombre de bouturages successifs.
- 2. Un second point est la persistance de la faculté de fructification, qui n'a pas faibli, même après onze reports annuels.
- 3. Non seulement la faculté de fructification s'est maintenue intacte, mais elle s'est en quelque sorte accrue, en s'étendant à toutes les saisons de l'année. Dans la nature le Pied-bleu, espèce d'automne, se montre rarement hors de la période octobre-décembre; dans nos essais de culture en collaboration avec M. Costantin, nous avions récolté des chapeaux à des époques assez espacées de janvier à juillet; avec mes récentes cultures, il n'est pas de mois de l'année où je n'aie pu récolter de Pied-bleu dans les caves de l'Observatoire. La preuve est donc faite que le Tricholoma nudum, cultivé en cave profonde, peut fructifier en toute saison de l'année.

<sup>(1)</sup> Costantin et Matruchot, Sur la culture du Champignon comestible, dit « Piedbleu » (Tricholoma nudum) (Revue générale de Botanique, t. XIII, 1901, р. 449).

<sup>(2)</sup> Ces expériences ont été poursuivies dans une cave en sous-sol de l'Observatoire dont M. Baillaud a eu l'obligeance de me laisser la libre disposition; la température y est constante (11°) et l'obscurité complète.

4. La culture en cave, à l'aide de mycélium indéfiniment bouturé, fait apparaître des modifications importantes dans la forme générale du Champignon, à tel point que certains caractères spécifiques et même génériques du Tricholoma nudum se sont atténués progressivement jusqu'à disparaître totalement.

Les individus ont pris un caractère de gigantisme très marqué: chapeau de 14cm de diamètre; pied de 15cm-18cm de hauteur sur 4cm-5cm d'épaisseur, démesurément grossi et tuméfié, creux, lobé, fendu et presque subdivisé longitudinalement.

Le chapeau, à bords très fortement repliés et marginés, est légèrement infundibuliforme; les lames qu'il porte sont longuement décurrentes sur le pied et ne présentent plus aucune trace du sinus caractéristique du genre Tricholome.

Enfin le pigment violet si caractéristique de l'espèce T. nudum, qui lui doit son nom populaire de « Pied-bleu », n'existe plus, ni sur le pied qui est blanc, ni sur les lames qui sont de couleur crème, ni sur le chapeau qui est d'un blanc soyeux, à peine teinté d'une nuance café au lait très clair, nuance qui a progressivement remplacé la couleur noisette originelle.

Ces modifications de forme et de couleur n'ont pas apparu d'emblée, sauf en ce qui concerne le gigantisme du pied. La pigmentation violette du pied et la teinte noisette du chapeau n'ont disparu que progressivement. De même, la forte décurrence des lames et la disparition de leur sinus se sont faites d'une façon graduée, à mesure que le chapeau relevait ses bords et s'incurvait en son centre.

En résumé, l'expérimentation apprend que le *Tricholoma nudum*, cultivé en cave, à l'obscurité, à 11°, dans une atmosphère normalement hygrométrique, végète aussi vigoureusement que dans la nature; il garde la propriété de fructifier, et, bien qu'espèce automnale, il acquiert même celle de fructifier en toute saison; enfin il perd progressivement certains de ses caractères, en particulier son pigment violet, caractère spécifique, et le sinus de ses lames voisin du pied, caractère générique. Ce double changement s'observe sur tous les individus sans exception.

Malgré ces modifications si profondes de la forme et de la couleur du Champignon, l'hyménium, la baside et la spore gardent leurs caractères normaux de structure, de forme et de dimension. De plus le goût délicat et le parfum anisé de cette espèce subsistent intégralement, ce qui indique que le chimisme profond des cellules n'est pas sensiblement modifié.

PHYSIOLOGIE. — Les signes objectifs de la fatigue dans les professions qui n'exigent pas d'efforts musculaires. Note (¹) de M. J.-M. Lahy, présentée par M. Edmond Perrier.

Dans le travail industriel moderne, les efforts musculaires de l'ouvrier tendent de plus en plus à être éliminés. Les professions nouvelles que détermine le progrès des techniques exigent avant tout la mise en œuvre de

l'activité psychique de l'homme.

Nous nous sommes donc proposé de rechercher les signes objectifs de la fatigue dans les professions qui n'exigent pas d'efforts musculaires. Depuis 1903, nos observations ont porté sur des travailleurs divers: les commis ambulants des postes, les imprimeurs, les linotypistes, les dactylographes.... Les résultats concordants de ces expériences nous incitent à communiquer, d'abord dans une note brève, les conclusions générales auxquelles nous avons abouti. Nous ne rappellerons ici que les documents recueillis au cours d'une seule enquête sur le travail des imprimeurs linotypistes. Cette enquête, qui a porté sur douze sujets, a duré trente jours, divisés en deux périodes. Le travail n'excédait pas huit heures par jour. Les sujets ne se plaignaient pas de surmenage grave. Nous avons toujours pris des sujetstémoins, accomplissant des travaux différents qui n'exigeaient pas une attention soutenue. Nous avons mesuré l'influence du travail sur : l'attention, les diverses mémoires, l'acuité visuelle, la sensibilité tactile et musculaire, les réflexes, la force dynamométrique, le pouls radial, la pression du sang et la rapidité du temps de réaction.

Les résultats les plus précis et les plus constants nous ont été fournis par les troubles circulatoires (pression du sang) et les troubles de l'activité nerveuse (temps de réaction). Il semble donc que les effets de la fatigue n'atteignent pas, dans les conditions données, l'activité psychique proprement dite, mais seulement les fonctions soumises aux effets « massifs » du travail. Dans la hiérarchie des fonctions, l'activité nerveuse automatique et la régulation plus automatique encore de la pression du sang occupent un rang moins élevé et sont moins susceptibles de récupérer les forces dépen-

sées que les fonctions dites supérieures.

Comme nous ne pouvons pas reproduire ici toutes les mesures prises au

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 2 mars 1914.

cours des expériences, nous avons établi, pour quelques sujets, la moyenne individuelle des variations pour la durée de toute une série de recherches, afin d'indiquer le sens des variations.

Temps de réaction. - Résultats d'une de nos séries de recherches :

```
Sujet 1 (travail à la machine) augmentation de...... 4,82 (\frac{1}{100} \text{ de sec.})

"" 2 " " " 2,65 "

"" 3 " " 2,40 "

"" 4 (compose à la main) " 1,60 "

"" 5 (sujet-témoin, expérimentateur) diminution de 3,20 "
```

La valeur fonctionnelle des centres nerveux automatiques est bien caractéristique des travaux industriels que nous appelons modernes, puisqu'on voit que le travail du compositeur à la main, de l'employé de bureau, de l'expérimentateur, aussi important comme durée, diminue moins l'activité de ces centres.

Pression du sang. — En opérant comme pour les temps de réaction, nous avons établi la moyenne individuelle des variations pour la durée des expériences.

Voici, à titre d'exemple, les résultats d'une de nos séries :

Les mêmes remarques que nous avons formulées pour le temps de réaction se trouvent vérifiées pour la pression du sang. L'effort d'attention soutenu qu'exige le travail à la machine perturbe plus profondément la circulation que le même effort d'attention autrement appliqué.

Ces signes, qui correspondent à une fatigue réelle des organes essentiels à la vie végétative et à l'activité nerveuse, sont en rapport avec le rendement professionnel. Nous avons réuni à ce sujet un certain nombre d'observations. Voici, à titre d'exemple, le parallèle qu'on peut établir entre la fatigue réelle et le rendement de quelques linotypistes.

Les chiffres qui expriment les modifications physiologiques n'ont de valeur que pour indiquer le sens des variations dans le cas présent :

Sujet X...

•	Modification	s physiologiques	
Sensation de fatigue.	Pression du sang.	Temps de réaction.	Production moyenne par heure.
Mardi, fatigué	+1,25	+1,60	7840 lettres
Mercredi, pas fatigué	+0,75	<del></del> 0,60	corrections
Jeudi, très fatigué	+2,00	+3,00	8765 lettres
Vendredi, pas fatigué	+0,75	+0,45	6892 lettres
Samedi, fatigué	+1,50	+1,45	corrections
Mardi, fatigué	+2,75	+2,2	7543 lettres
Mercredi, pas fatigué	+0,26	+1,2	7058 lettres
Jeudi, très fatigué	+3,75	+4,5	7866 lettres
Vendredi, pas fatigué	+0,75	+o,8	7159 lettres
Samedi, pas fatigué	+1,50	+2,6	6175 lettres

On voit qu'il existe un rapport direct entre l'augmentation de la pression du sang, la diminution de la durée du temps de réaction et la production du travailleur.

La pression du sang comme la réaction nerveuse résultent de mécanismes à automatiques d'un jeu très délicat, qui nous révèlent des signes organiques de la fatigue.

Il sera possible, pensons-nous, de perfectionner et d'étendre les méthodes susceptibles de déceler la fatigue, avant même que le sujet en ait perçu la sensation; mais les signes déjà observés nous paraissent être provisoirement suffisants pour trancher certains conflits du travail.

En raison de la diversité des travaux qui nécessitent une attention soutenue et en raison aussi des caractères physiologiques individuels, on ne peut pas fixer, une fois pour toutes, les chiffres qui indiquent les limites où le travail devient nocif.

Il convient de recourir à des expériences nouvelles pour chaque profession et chaque milieu particuliers. Ce faisant, on arrivera aisément à déterminer la durée du travail au delà de laquelle les signes de la fatigue apparaissent chez la plupart des travailleurs. Nos recherches ont d'ailleurs prouvé qu'il n'existe pas un écart important entre la sensibilité à la fatigue des travailleurs excellents et celle des ouvriers de moyenne valeur.

PHYSIOLOGIE. — Étude et traitement du bégaiement par la Photographie. Note de M. Marage, présentée par M. d'Arsonval.

Le bégaiement est un état choréique intermittent de tous les organes de

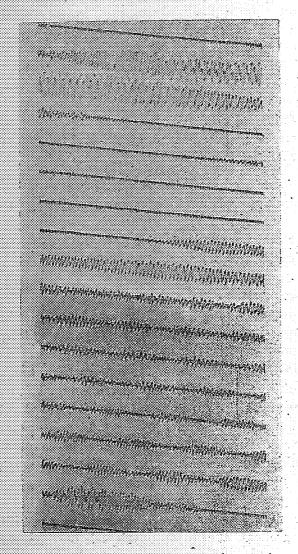


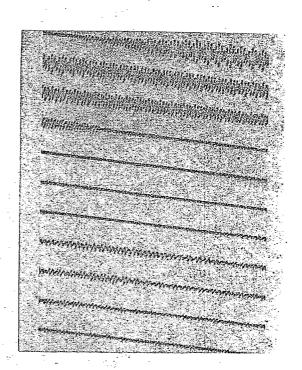
Fig. τ. — Bonjour prononcé par un sujet normal.

la phonation : poumons, larynx et bouche.

Quand on veut guérir cette affection, il faut :

- 1º Faire voir au malade son défaut;
- 2° Lui faire voir le moyen d'y remédier.

J'ai pu constater souvent, en effet, dans mon cours à la Sorbonne, que les élèves comprennent beaucoup mieux quand on leur fait voir leurs qualités et leurs défauts sur un film cinématographique ou sur une photogra-



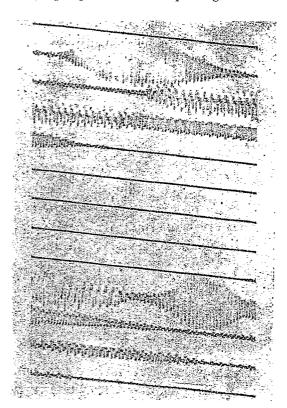


Fig. 2. — Papa prononcé par un sujet normal.

Fig. 3. — Bonjour papa prononcé par un bègue.

phie des vibrations, que si on leur fait entendre leur voix inscrite au phonographe; ils mettent toujours, en effet, sur le compte de l'instrument, les imperfections qu'ils constatent et ils n'ont pas tout à fait tort.

Dans l'étude du bégaiement, j'ai opéré de la façon suivante :

- 1° J'ai cinématographié en même temps sur le même film un sujet normal et un sujet bègue, prononçant la même phrase.
  - 2° Je les ai photographiés ensuite séparément.

Avec ces trois films, l'élève peut étudier chez lui, à loisir, et noter à côté

du film les points où il bégaie.

3° J'ai photographié les vibrations de la voix normale et de la voix bégayante.

Les trois cliches précédents représentent les deux mots : Bonjour papa. Normalement, ils durent  $\frac{36}{7}$  de seconde, avec un repos de  $\frac{8}{7}$  de seconde entre les deux mots et de  $\frac{4}{7}$  de seconde entre les syllabes de chaque mot.

Les explosives B et P sont peu marquées, comme cela se présente tou-

jours dans le langage ordinaire.

Chez le bègue, au contraire, les deux mots durent  $\frac{12}{7}$  de seconde (trois fois moins), avec un repos de  $\frac{4}{7}$  de seconde (moitié moins) entre les deux mots, et aucun intervalle entre les syllabes. Les explosives sont énormes.

Quand un bègue a vu ce défaut, il le comprend et ne l'oublie plus. Or, le bègue parle plus vite parce qu'il respire mal et qu'il est toujours à bout de souffle; il faut donc, avant tout traitement, lui apprendre à respirer.

Pour obtenir ce résultat, il suffit de lui faire faire les trois exercices respi-

ratoires que j'ai indiqués dans les Comptes rendus de novembre 1907.

Ce procédé est employé depuis plusieurs années à Nantes, à l'école des Sourds-Muets de la Parsagotière, par les professeurs Coissard et Rangé, et il a donné les meilleurs résultats.

PHYSIOLOGIE GÉNÉRALE. — Sur l'économie d'aliments réalisable par l'élévation de la température extérieure. Note de M. Louis Lapicque, présentée par M. A Laveran.

Dans une Note insérée aux Comptes rendus, séance du 23 février dernier, M. Miramond de Laroquette rapporte que des cobayes mis en observation dans une cage vitrée exposée au soleil ont consommé un peu moins de nourriture en été qu'en hiver; il en conclut qu'il y a « par les animaux comme par les plantes, utilisation de l'énergie rayonnante du soleil..., nutrition par la chaleur...».

M. Miramond de Laroquette veut bien rappeler à ce propos les mesures que j'ai faites au cours du voyage de la Sémiramis sur la ration d'entretien chez les populations tropicales. Cette ration, en effet, est moindre que sous nos climats; mais on n'en peut pas déduire que l'énergie lumineuse ou calorique de l'ambiance soit utilisable pour la vie animale; et une telle conclusion, inconciliable avec toute notre Physiologie générale, ne ressort

pas davantage des expériences actuelles de l'auteur; celles-ci se réfèrent simplement à un fait connu, étudié à diverses reprises depuis mes observations de 1894. M. Maurel (de Toulouse), qui avait de son côté observé des régimes tropicaux, a démontré, précisément chez le Cobaye, ainsi que chez le Hérisson, une variation de la ration alimentaire en fonction de la température extérieure; je ne puis dire de la ration d'entretien, puisque la constance des poids des sujets n'a pas été obtenue. Les oiseaux (autres que nos oiseaux de basse-cour) sont des sujets particulièrement favorables, en ce qu'ils règlent spontanément leur ration alimentaire de façon à maintenir leur poids constant. C'est ce qu'a noté, dans un travail effectué en 1902 sous ma direction, M. Larguier des Bancels (1) qui a vu la ration journalière du Pigeon passer régulièrement, suivant la température extérieure, de 80cal pour 9°, à 55cal pour 25°. J'ai repris ces recherches en 1909 avec M<sup>me</sup> Lapicque (2), sur une série de granivores de taille décroissante jusqu'au Bengali qui pèse de 7<sup>g</sup> à 8<sup>g</sup>. L'élévation graduelle de la température ambiante entraîne parallèlement une économie de nourriture d'autant plus considérable que l'animal est plus petit. Chez le Bengali à 39°, l'économie atteint les deux tiers de la ration nécessaire à 16°. Il ne peut y avoir aucune contestation de fait sur un phénomène aussi marqué (3).

Il n'y a d'ailleurs aucune difficulté à le faire rentrer dans le cadre de nos connaissances si l'on pose la question comme ceci:

Les fonctions vitales d'un animal nécessitent la combustion en un temps donné d'une certaine quantité d'aliments, dont l'énergie se transforme tout entière (dans l'organisme au repos) en une certaine quantité de chaleur que nous appellerons chaleur fonctionnelle. D'autre part, s'il s'agit d'un animal à sang chaud, l'organisme perd dans le même temps une quantité de chaleur conditionnée par l'excès de sa température propre, qui est fixe, sur la température du milieu ambiant. Il n'y a pas de raison logique pour que ces deux débits de chaleur soient précisément égaux. En fait, sous nos

<sup>-(1)</sup> Thèse de l'Université de Paris (Faculté des Sciences), 1902.

<sup>(2)</sup> Société de Biologie, 20 février, 27 mars et 31 juillet 1909.

<sup>(3)</sup> On pourrait citer bien des observations confirmatives, tant en France qu'à l'étranger. Tout récemment, M. Maignon a communiqué à l'Académie (27 janvier 1913) des recherches sur le Cobaye où il a observé une influence saisonnière génitale indépendante de l'influence de la température extérieure. Mais il ne nie pas celle-ci dans le sens où je l'avais indiquée. Une phrase de sa Note semble négative à cet égard (p. 348 in fine); c'est que l'expression rend mal sa pensée, comme M. Maignon a bien voulu me l'écrire en réponse à une lettre où je lui demandais de m'éclairer sur ce point.

climats, la chaleur fonctionnelle est généralement inférieure à la chaleur perdue. Pour que la température du corps demeure constante dans tous les cas, il reste à fournir un certain complément, réglable suivant les circonstances. J'ai appelé ce complément la marge de thermogénèse. L'économie d'aliments par l'échauffement de l'ambiance, comme par l'apport de chaleur quelconque (diathermie électrique, par exemple), est limitée à cette marge, qui représente un pur besoin de chaleur, et non un besoin d'énergie vitale.

La marge de thermogénèse varie avec la grandeur de l'animal, parce que les pertes de chaleur se font surtout par la surface. A la température ordinaire de nos appartements, elle est égale, chez l'Homme, à la moitié environ de la chaleur fonctionnelle, d'après la détermination de M. J. Lefèvre qui concorde assez bien avec mes mesures ethnographiques; chez le Bengali, elle forme les deux tiers de la dépense totale; elle atteint par conséquent le double de la chaleur fonctionnelle. Chez le Cobaye, quelle que soit l'incertitude des chiffres, elle est certainement beaucoup plus grande que les faibles variations de ration alimentaire observées par M. Miramond de Laroquette, même en y ajoutant les variations du poids des sujets qui viennent compliquer l'expérience. Il n'y a aucune raison d'admettre dans cette expérience une nutrition par la chaleur, une utilisation du rayonnement solaire pour les besoins énergétiques des fonctions vitales.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Nouvelles recherches sur un ferment contenu dans les eaux, agent de déshydratation de la glycérine. Note de M. E. Voisenet, présentée par M. Armand Gautier.

Dans une Note précédente (¹), j'ai fait connaître que le milieu de culture suivant : sulfate d'ammoniaque 4<sup>g</sup>,70, phosphate de potasse o<sup>g</sup>,75, sulfate de magnésie o<sup>g</sup>,10, peptone 10<sup>g</sup>, glycérine 10<sup>g</sup>, eau ordinaire 1 litre, soumis à la température 25°-30°, devient rapidement le siège d'une fermentation avec production d'acroléine.

L'agent du phénomène provient de l'eau, car cette fermentation se reproduit en ensemençant le même milieu stérile, avec de l'eau ordinaire. J'ai appliqué cet essai à des eaux d'origines très diverses, toutes ont confirmé ce résultat. La présence dans l'eau d'un ferment figuré capable de déshydrater la glycérine paraît donc générale.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 158, 1914, p.195.

Au bout de 1 à 2 jours, le réactif protéique acide, agissant directement sur le liquide, révèle généralement l'existence de l'acroléine : cette reconnaissance n'est certaine par les autres réactions qu'après distillation. Quelquefois, l'apparition de cette aldéhyde est plus rapide ou plus tardive : elle se forme aussi à température plus basse, 20°, 18° ou 15°, mais au bout d'un temps plus long; elle apparaît également à la température de 35°, mais se transforme rapidement. Elle naît en milieu fortement magnésien, ou moins peptoné, ou purement minéral, et sa production est toujours précédée de celle d'une autre aldéhyde, vraisemblablement le propanolal-1.3.

En rectifiant à l'aide d'un tube à distillation fractionnée des liquides de fermentation donnant par le réactif une coloration verte ne virant pas au bleu, indice d'une teneur maxima en acroléine, l'odeur à l'extrémité du réfrigérant est intolérable au début la distillation; le larmoiement est intense, même lorsque l'expérience ne porte que sur un litre de culture.

Dans ce procès fermentatif de la glycérine, comme dans celui qu'elle subit sous l'action du ferment des vins amers, l'évolution de cette substance et de ses produits successifs de déshydratation, propanolal et acroléine, est subordonnée à divers facteurs, tels que : température, milieu nutritif, qualité et quantité du ferment, vie aérobie ou anaérobie, etc.

Lorsque toutes ces conditions s'accordent pour conférer au ferment l'activité déshydratante maxima, la première aldéhyde ne subsiste pas et est transformée dans la seconde, presque au fur et à mesure de sa production; il en résulte un changement, souvent subit, dans l'allure de la réaction, se traduisant par le passage du rose violacé au vert dans deux essais, à court intervalle, de la même culture. C'est alors que le réactif protéique acide donne la coloration verte intense témoin de la richesse du liquide en acrolèine et de l'instant propice pour son extraction.

Au contraire, lorsque le ferment se présente à la glycérine avec une activité déshydratante minima, ainsi qu'il arrive au début et à la fin de la fermentation, mais, pour des causes différentes, la première aldéhyde domine par rapport à l'acroléine dont la présence est cependant révélée par la nuance bleue finale de la réaction.

Exceptionnellement, le réactif donne uniquement, même au milieu de l'opération, la teinte rose violacé due à la première aldéhyde : dans ce cas, ou bien le ferment est impuissant à effectuer la seconde phase de la déshydratation, ou plutôt la formation de l'acroléine est trop réduite, ses métamorphoses sont trop rapides, pour qu'elle puisse être nettement reconnue.

La coloration rose violacé est bien due à une aldéhyde dont la présence est d'ailleurs révélée par le réactif de Schiff: sa production à partir de la glycérine, sa transformation simultanée en acroléine, sa réaction colorée permettent d'identifier cette aldéhyde avec le propanolol-1.3 ou aldéhyde hydracrylique.

Cette coloration ne peut être attribuée à la peptone, car elle se manifeste aussi en culture purement minérale. Il importe également de ne pas les confondre avec la réaction analogue que peut produire l'acide chlorhydrique nitreux agissant seul sur l'albumine dans certaines conditions que j'ai précisées (¹).

En rectifiant les liquides de culture qui donnent avec le réactif protéique acide la coloration verte, signe de la richesse maxima en acroléine, j'ai pu isoler une quantité suffisante d'acroléine pour la caractériser par sa transformation en acide acrylique et sous forme de son sel d'argent.

Chaque culture, du volume de 5¹, est soumise à la distillation, et le premier fractionnement est rectifié une seconde fois sur de l'oxyde de plomb, pour fixer les traces d'acides volatils; ce dernier distillatum, du volume de 100cm³ environ, est aussitôt mélangé d'oxyde d'argent récemment précipité et lavé; on abandonne pendant 2 jours à la température ordinaire et dans l'obscurité, en agitant de temps en temps; quand l'odeur acrylique a disparu, on porte à l'ébullition et l'on filtre.

L'ensemble des liqueurs ainsi obtenues, du volume de 1<sup>1</sup> environ et provenant de 50<sup>1</sup> de culture, est additionné de carbonate de soude jusqu'à réaction alcaline : on filtre, on évapore à sec et l'on traite le résidu par de l'acide sulfurique dilué de son volume d'eau; on filtre à nouveau, et la liqueur est soumise à la distillation. Le distillatum, saturé à chaud par l'oxyde d'argent, filtré, laisse déposer, par refroidissement dans l'obscurité, des cristaux prismatiques, à éclat velouté, brunissant lentement à la lumière. Ce produit cristallin, recueilli et séché à 95°, pèse 15,28. Soumis à l'analyse, 05,5778 ont donné : 05,4204 CO<sup>2</sup>; 05,0904 H<sup>2</sup>O; 05,3498 Ag; nombres qui permettent d'établir la composition centésimale suivante :

	Trouvé.	Calcul	é pour C3H3O2	Ag.
C	19,85		20,11	
. Н	1,74	- •	1,68	
0	n		17,88	
Ag	60,54	• .	60,33	-
		-	100,00	

résultats qui concordent avec la composition de l'acrylate d'argent.

Il est à remarquer que, dans cette opération, la présence d'aldéhyde hydracrylique ne nuirait pas à l'exactitude de l'analyse : l'acide résultant de son oxydation étant décomposé par l'acide sulfurique en eau et acide acrylique.

<sup>(1)</sup> Sur une réaction colorée des albuminoïdes (Bulletin de la Société chimique, t. XXXIII, 1905, p. 1200).

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — Sur les ferments du lait chez les Touareg.

Note de M. G. de Gironcourt, présentée par M. A. Müntz.

La consommation du lait, en nature ou à l'état de fromage, acquiert, dans tout le Soudan, une importance d'autant plus grande que les indigènes pasteurs, touareg ou peuls, n'abattent jamais en principe les animaux femelles pour la boucherie et que, d'autre part, l'exploitation pastorale des bovidés représente, pour ainsi dire, l'unique ressource des territoires semi-désertiques du Moyen-Niger.

D'un autre côté, si, dans nos postes du Niger, les maladies du tube digestif (entérocolites, etc.) sont fréquentes chez les Européens qui ont souvent pour cause l'usage de l'eau du fleuve non bouillie, il est, par contre, peu d'exemples de ces affections dans l'intérieur du pays, où le voyageur est amené à consommer journellement le lait des troupeaux. L'emploi de ce lait cru détermine, il est vrai, assez fréquemment, dans les premiers temps au moins, des effets purgatifs dont la constance a été remarquée. Mais l'abondance du lait dans toute la zone sahélienne, si dépourvue de fruits, est un avantage alimentaire précieux, non seulement pour les indigènes, mais pour les Européens. A ce double titre, l'étude de ce lait lui-même et de ses dérivés comporte de l'intérêt.

Une des caractéristiques du lait des troupeaux touareg ou peuls est la rapidité de son caillage spontané, même par les températures assez basses de la saison hivernale (+6°à +15° dans les journées les plus fraîches au Niger); les populations indigènes, d'ailleurs, semblent marquer souvent une préférence à consommer leur lait après caillage. La malpropreté des récipients dans lesquels s'effectue la traite pourrait être invoquée pour expliquer cette rapidité, mais ellene saurait suffire, et il faut l'intervention de microorganismes spéciaux.

L'examen de ces microorganismes motive la présente addition à mon étude d'ensemble présentée précédemment à l'Académie (Comptes rendus 2° sem. 1911, p. 191). Il s'agit en particulier d'un Bacille qui serait le Bacillus lacticus Pasteur, avec la propriété de n'être pas pathogène, et d'un streptobacille se rapprochant du Bacillus bulgaricus Grigoroff. Ces bacilles ont pu être isolés par M. Sartory, professeur à l'École de pharmacie de Nancy, au cours d'une nouvelle série de recherches bactériologiques, effectuées sur les échantillons que j'ai pu lui soumettre, lesquelles complètent celles poursuivies en 1911 et dont il précise comme suit les résultats:

En plus des microorganismes isolés par M. M. Heim et nous, il nous a été permis de déceler dans ce fromage d'autres organismes intéressants et qui doivent certainement jouer un rôle dans la préparation de cet aliment :

- 1º Un bacille décrit ci-dessous;
- 2º Un streptobacille se montrant très actif dans la coagulation du lait;
- 3º Une levure blanche du genre Saccharomyces;
- 4° Une mucédinée du genre Penicillium.

#### Microorganismes bactériens.

1° Morphologie et biologie du bacille. — Les éléments sont de courts bâtonnets immobiles, mesurant en moyenne 1<sup>µ</sup>, 7, mais dont la longueur peut varier entre 2<sup>µ</sup> et 3<sup>µ</sup>, la largeur est plus constante, de 0<sup>µ</sup>,6 environ. Ces éléments sont isolés ou réunis deux par deux ou en chaînettes d'un très petit nombre d'articles. Nous ne constatons pas la formation de spores.

Ce bacille est coloré par les couleurs d'aniline et reste coloré par la méthode de Gram. C'est une espèces aérobie qui peut être cultivée sur tous les milieux usuels employés en bactériologie.

Sur plaque de gélatine, il se forme, en 36 heures ou 48 heures, de petites colonies grises porcelanées qui s'étalent à la surface en prenant des bords sinueux transparents, tandis que le centre reste opaque et devient un peu jaunâtre.

Sur gélatine en piqure, il se forme dans le canal de petites sphères et à la surface une culture grisâtre très luisante. En strie ce sont de petites colonies circulaires qui confluent et produisent bien vite une bande blanchâtre, crèmeuse.

Sur gélose, il se produit une bande laiteuse très luisante également et il apparaît toujours des bulles de gaz dans la masse.

Sur pomme de terre, culture crèmeuse, d'un blanc jaunâtre assez épaissie.

Dans le bouillon, il y a trouble rapide et formation à la surface d'un voile blanchâtre très friable.

Le lait mis en culture à +28° se coagule très vite, de 18 heures à 24 heures, et se prend en une masse gélatineuse, homogène, où se forment quelques canalicules. Quelques bulles de gaz carbonique apparaissent dans la masse.

Le coagulum se rétracte, un sérum clair se sépare peu à peu du caillot blanc de ciséine. A la surface s'accumule la matière grasse intacte.

La caséine n'est pas modifiée. Cette bactérie ne possède donc aucune action peptonisante. Une solution de saccharose stérilisée et ensemencée se trouble très vite, il se forme au fond du récipient une masse glaireuse visqueuse. Il y a production d'acide et au bout d'un certain temps, par suite d'une trop grande acidité du milieu, la fermentation s'arrête. En ajoutant au préalable du carbonate de chaux qui neutralise l'acide produit, l'action peut être prolongée; l'acide produit est de l'acide lactique.

Nous avons inoculé ce bacille à un cobaye (sous la peau). L'animal n'a pas été incommodé. Même résultats pour le lapin.

En se basant sur les caractères de ce genre, nous pouvons l'identifier avec le Bacillus

lacticus Pasteur. Ce dernier cependant, d'après Würtz et Leudet (1), serait pathogène. Là se trouve la seule différence.

2º ÉTUDE DU STREPTOBACILLE. — Les éléments de ce bacille sont des bâtonnets assez fins de 7º à 8º de long sur oº,4 à oº,5 immobiles, à extrémités arrondies, le plus souvent en longues chaînes, parfois même en filaments, notamment sur bouillon lactosé.

Ils se colorent bien aux couleurs d'aniline et restent colorés par la méthode de Gram. Le microbe est un anaérobie facultatif. Il commence à végéter à  $+19^{\circ}$ , pousse un peu à  $+37^{\circ}$ ; son optimum cultural est compris entre +38 et  $45^{\circ}$ .

La gélatine, la gélose et le bouillon ordinaire sont des milieux peu favorables à la culture. Il végète bien sur gélose glucosée, saccharosée, lactosée, maltosée, où il donne des colonies d'un blanc crème au début, puis jaunâtre. Il pousse très peu sur pomme de terre ordinaire, pas du tout sur pomme de terre glycérinée et acide.

Le lait est pour lui un excellent milieu. A la température de + 40° il est coagulé en moins de 10 heures. Il n'y a pas formation d'indol, ni de présure, ni de caséase dans les cultures.

Il attaque le lactose, le glucose, le maltose, la mannite, en donnant comme produits de l'acide lactique, de l'acide acétique, de l'acide oxalique et un peu d'acide succinique. La dulcite et la sorbite ne sont pas attaquées.

L'acide lactique est produit en grande quantité jusqu'à 205 à 305 par litre de lait.

Ce bacille se rapproche beaucoup du Bacillus bulgaricus Grigoroff.

3º ÉTUDE DE LA LEVURE BLANCHE. — Nous avons fait l'étude de cette levure, d'ailleurs banale, et qui donne des axospores. Elle peut être rapportée à l'espèce Saccharomyces cerevisiæ. Nous n'insistons pas sur ce ferment alcoolique.

4º ÉTUDE DU PENICILLIUM. — Le support de longueur variable se termine par un très léger renslement. Les stérigmates disposés en pinceaux qui recouvrent la surface du support sont de dimensions très variables. Quand aux conidies, elles sont extrêmement irrégulières, sphériques ou légèrement ovales, nous avons constaté que les plus nombreuses mesuraient 9<sup>th</sup> à 10<sup>th</sup> de circonférence. Ces conidies forment des chapelets assez rapprochés les uns des autres. L'optimum cultural a été recherché en cultivant le champignon sur carotte (milieu de choix) à des températures comprises entre + 10° et + 40°. Cet optimum cultural se trouve compris entre + 24° et + 25°.

Cette espèce pousse sur tous les milieux usuels employés en mycologie. La caractéristique est de donner un mycélium jaune d'or et un pigment particulier jaune d'or également.

Elle liquéfie la gélatine, ne coagule pas le lait, ne liquéfie pas l'amidon.

D'après la vigueur et le poids des cultures sur les différents milieux liquides sucrés employés au cours de nos recherches, nous pouvons ranger les sucres les mieux assimilés par ce penicillium dans l'ordre suivant : glucose, saccharose, maltose, galactose, lévulose, lactose, inuline.

Le pigment jaune est soluble dans l'alcool éthylique, plus soluble dans la benzine,

<sup>(1)</sup> Wurtz et Leudet, Recherches sur l'action pathogène du bacille lactique (Arch. méd. expér., t. III, 1891, p. 485).

le sulfure de carbone, l'acétone, l'éther, l'alcool-éther, insoluble dans l'eau, l'alcool

Examiné au spectroscope, ce pigment donne un obscurcissement très net dans la région rouge. Nous ne constatons pas de bandes d'absorption. Ce penicillium peut être rapproché du *Penicillium aureum*.

PALÉOBOTANIQUE. — Relations des empreintes de Corynepteris avec les Zygopteris à structure conservée. Note de M. Paul Bertrand, présentée par M. R. Zeiller.

I. Le genre Corynepteris a été créé par Baily, en 1860, pour des Fougères houillères fructifiées, connues seulement à l'état d'empreintes.

En 1883, M. R. Zeiller décrivit, sous le nom de Grand'Eurya, les fructifications du Sphenopteris coralloides Gutbier et du Sph. Essinghi Andræ. Après un échange de vues avec M. Kidston, il reconnut que ces fructifications devaient être classées dans le genre Corynepteris Baily. La plupart des auteurs ont alors adopté le nom de Corynepteris pour désigner les frondes fertiles ou stériles des Sphenopteris analogues aux Sph. coralloides et Essinghi.

En 1902, H. Potonié proposa le nom d'Alloiopteris pour désigner les frondes stériles des mêmes Sphenopteris, estimant qu'il y avait lieu de réserver le nom de Corynepteris aux seules espèces dont les fructifications étaient connues et offraient bien les caractères du type décrit par Baily.

II. Le genre Zygopteris a été créé par Corda, en 1845, pour une Fougère silicifiée : Z. primaria, du Permien de Chemnitz. Plusieurs Fougères à structure conservée ont été classées dans le genre de Corda; les unes, provenant des silex d'Autun et de Saint-Étienne, furent décrites par B. Renault; les autres, provenant du Houiller d'Angleterre ou du Culm d'Écosse, furent décrites par Williamson.

Jusqu'ici on ne connaissait à l'état d'empreintes qu'une seule espèce de Zygopteris: le Z. pinnata du Stéphanien, décrit par M. Grand'Eury en 1877. L'attribution de cette espèce au genre Zygopteris était basée sur les fructifications, qui paraissaient identiques aux belles fructifications silici-fiées de Zygopteris décrites par Renault en 1876.

III. M. Zeiller ainsisté à plusieurs reprises sur les analogies évidentes des genres Corynepteris et Zygopteris (1).

<sup>(1)</sup> Voir notamment : R. Zeiller, Eléments de Paléobotanique, 1900, p. 77.

Il signala la ressemblance des fructifications de Corynepteris avec celles du Z. pinnata (¹). Il signala de même la ressemblance des frondes stériles des deux genres : frondes très découpées, à limbe très réduit ou nul, pourvues d'aphlebia laciniées.

IV. Malgré les observations de M. Zeiller, il subsistait un certain doute sur les relations des genres Corynepteris et Zygopteris. Il restait à trouver un caractère morphologique, très net, reconnaissable à la fois sur les empreintes et sur les échantillons à structure conservée. Les empreintes récoltées dans le bassin houiller du Nord de la France permettent de combler cette lacune.

Un échantillon de Corynepteris coralloides, provenant de Bruay, fosse 2 bis, veine Célestine (zone A2), montre à sa face supérieure un rachis primaire, couvert d'émergences spiniformes, et une belle penne primaire, garnie de pinnules caractéristiques; à la face inférieure de l'échantillon se trouve une seconde penne primaire, étalée au dos de la première et située dans un plan oblique à celui de la face supérieure. Une cassure transversale permet de constater que les rachis des deux pennes s'insèrent au même point du rachis primaire et sont coalescents sur oem,5 environ.

Cette découverte a été contrôlée sur d'autres échantillons de Coryn. coralloides recueillis à Lens (2), fosse no 10, veine à 850<sup>m</sup>, et associés à Nevropteris Schlehani Stur. D'ailleurs, il suffit de disséquer des échantillons de C. coralloides, au niveau de l'insertion d'un rachis secondaire sur un rachis primaire, pour constater qu'un deuxième rachis secondaire vient toujours se réunir au premier.

Les observations que nous avons faites à Lens permettent de se faire une idée générale de la forme de l'appareil végétatif chez le Corynepteris coralloides.

La fronde prenait naissance sur un rhizome horizontal. Le rachis primaire, garni d'aphlebia à la base, avait l'allure d'un axe cylindrique, dressé verticalement; il portait des rachis secondaires, insérés en disposition alterne, suivant deux génératrices diamétralement opposées. Chaque rachis secondaire se bifurquait à une faible distance au-dessus de son point d'insertion. Les deux branches résultant de la dichotomie étaient situées dans un plan un peu oblique au rachis primaire; elles étaient symétriques par rapport à un plan vertical, passant par le rachis primaire. Elles subis-

<sup>(1)</sup> Flore fossile du Bassin de Valenciennes, 1888, p. 42.

<sup>(2)</sup> Nous tenons à remercier ici M. E. Reumaux, Directeur général des Mines de Lens, M. A. Villet, Ghef du service des Études du fond aux mines de Lens, et leurs dévoués collaborateurs MM. les géomètres Célisse et Montaigne, pour le concours empressé qu'ils ont apporté à toutes nos recherches.

saient une légère torsion en sens inverse l'une de l'autre; il en résultait que les deux pennes primaires correspondantes se plaçaient dos à dos. Il y avait une aphlebia laciniée, insérée sur un mamelon, de chaque côté de la bifurcation des rachis secondaires. On sait qu'il y avait aussi des aphlebia à la base des rachis tertiaires.

Les caractères singuliers de la fronde du Corynepteris coralloides sont identiques à ceux que nous avons décrits chez les Zygopteris (1907-1909). Nous avons souligné ces caractères en disant que le rachis primaire possède deux plans de symétrie à angle droit l'un sur l'autre. Nous avons appelé édification rectangulaire cette structure. Enfin, nous avons signalé la présence d'aphlebia très découpées, chez les Zygopteris (lato sensu).

Mais les Zygopteris constituent en réalité une véritable famille (¹). Dans la famille des Zygoptéridées, quatre genres pourraient être rapprochés des Corynepteris; ce sont : Metaclepsydropsis, Diplolabis, Etapteris et Zygopteris (stricto sensu). Il est probable que les frondes de Corynepteris coralloides Gutbier sont des empreintes d'Etapteris. Il en est sans doute de même de C. quercifolia Gæppert, C. Essinghi Andræ et C. Sternbergi Ettingshausen.

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — Sur les encoches du verrou glaciaire. Note (2) de M. E. Bénévent, présentée par M. Barrois.

Dans une étude récente (Ann. de Géogr., 1910), M. de Martonne a donné une explication du verrou glaciaire signalé pour la première fois par M. Penck. Il semble avoir démontré d'une façon indiscutable que le creusement des ombilics (par conséquent la mise en relief de la barre du verrou) est l'œuvre du glacier. Je vais essayer d'établir que les encoches parfois nombreuses qui entament cette barre sont dues surtout au travail des eaux sous-glaciaires.

Les encoches d'un verrou, quel que soit leur nombre (le verrou de Saint-Marcel, en Tarentaise, en présente au moins une dizaine), portent toujours l'empreinte du façonnement glaciaire: leur forme est généralement celle d'une auge arrondie, aux bords souvent émoussés et polis. Mais comment le glacier a-t-il pu creuser dans la barre rocheuse des entailles présentant parfois avec les bosses qui les dominent une dénivellation de plus de 50<sup>m</sup>? (Dans le verrou de Saint-Marcel, par exemple, trois encoches ont une

<sup>(1)</sup> Voir P. Bertrand, Études sur la fronde des Zygoptéridées. Lille, 1909. (2) Présentée dans la séance du 2 mars 1914.

profondeur variant de 35<sup>m</sup> à 50<sup>m</sup>.) M. de Martonne fait très justement observer que le creusement du glacier est minimum au sommet du verrou. L'observation des chutes de séracs semble d'ailleurs confirmer pleinement cette théorie: l'adhérence du glacier est souvent faible, sinon nulle, au point où commence la rupture de pente. D'autre part, le creusement serait-il même appréciable au sommet de la barre, qu'il devrait s'effectuer alors sur toute la longueur du verrou. Or, une encoche paraît bien être l'œuvre d'une action rigoureusement localisée, si l'on considère que les parois en sont presque toujours abruptes. Il est donc difficile d'attribuer un travail si

particulier à la masse même du glacier.

Un fait d'observation nous paraît éclaircir le problème et, en tout cas, nous suggère une solution. Le cours d'eau actuel, dans sa traversée du verrou, s'est installé généralement dans l'encoche la plus voisine du versant le moins ensoleille (ubac). Les exemples en sont nombreux : tel est le cas du lit de l'Isère à travers tous les verrous de la Moyenne Tarentaise (Moûtiers, Saint-Marcel, Villette); tel est le cas aussi de l'Arc au Pas-du-Roc (Saint-Michel-de-Maurienne), de la Romanche, au-dessous du Mizoën, du Vénéon, en aval de Venosc, de la Durance à Briançon, du Guil à Château-Queyras, de l'Ubaye au Castellet, etc. Une telle localisation ne peut être l'œuvre du hasard. Pourquoi donc cette prédilection presque constante du cours d'eau pour l'ubac? Elle n'est évidemment pas le fait de la rivière qui, elle, n'est pas sensible à l'exposition. Il faut donc que l'emplacement du thalweg à travers le verrou ait été préparé antérieurement par un agent sensible aux conditions d'insolation. Cet organisme, enclin à se réfugier du côté de l'ombre, ne peut être qu'un glacier en décrue : c'est donc à un appareil glaciaire en voie de recul qu'il faut attribuer le creusement plus prononcé de l'encoche de l'ubac. Or, si la masse d'un glacier dans toute sa force est peu capable d'entailler la barre d'un verrou, à plus forte raison est-il difficile d'accorder à la langue terminale d'un glacier qui se meurt le pouvoir d'entamer des encoches parfois si profondes. On est donc conduit à penser qu'un travail aussi localisé et aussi nettement marqué est dû à un agent particulièrement actif dans la zone d'ablation du glacier, au torrent sousglaciaire, la glace se réservant toutefois de donner au thalweg en voie d'enfoncement la forme d'auge.

La considération de l'encoche de l'ubac nous permet ainsi de saisir le mécanisme du façonnement de l'entaille la plus prononcée. Les autres encoches, qui lui sont en tous points analogues, nous paraissent donc pouvoir être attribuées, comme celle-ci, à la collaboration intime des torrents

sous-glaciaires et de la masse de glace elle-même, le travail capital étant toutefois l'œuvre de l'eau. Le nombre et la profondeur des entailles seraient ainsi en rapport étroit avec le nombre des torrents sous-glaciaires, leur force et leur durée.

En somme, si la mise en relief du verrou est l'œuvre de la masse de glace, l'encoche est comme la revanche de l'érosion fluviale sous-glaciaire sur la barre moins vigoureusement attaquée par le glacier.

MÉTÉOROLOGIE. — Observations faites à l'Observatoire de Lyon pendant l'ouragan du 22 février 1914. Note de M. Ph. Flajolet, présentée par M. B. Baillaud.

L'ouragan violent qui a sévi le 22 février 1914 sur le sud de la France a donné lieu sur nos régions à d'intéressantes observations.

Cet ouragan est pour la région lyonnaise le plus violent qu'on ait observé depuis la fondation de l'observatoire, c'est-à-dire depuis 35 ans. En effet, les phénomènes les plus importants de cette nature enregistrés dans nos archives avaient présenté les caractères suivants: le 23 février 1884 on avait observé un vent de Sud dont la vitesse moyenne resta supérieure à 16<sup>m</sup> à la seconde pendant 5 heures et dont la plus forte rafale notée donne 39<sup>m</sup>; en 1889 une rafale de l'Ouest donne momentanément 42<sup>m</sup> et en 1910 on note 40<sup>m</sup> au cours d'une bourrasque qui dura plusieurs heures.

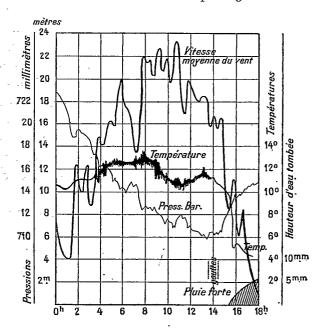
L'ouragan du 22 février 1914 n'est peut-être pas supérieur aux précédents en intensité, mais il les dépasse de beaucoup comme durée et par les dégâts causés: la vitesse moyenne du vent reste supérieure à 17<sup>m</sup> à la seconde de 4<sup>h</sup>40<sup>m</sup> à 14<sup>h</sup>40<sup>m</sup> avec un maximum de 23<sup>m</sup>,6 à 10<sup>h</sup>40, la vitesse la plus grande observée fut de 41<sup>m</sup>,60 par seconde.

Quelques mots sur notre mode de mesure sont ici indispensables.

L'instrument que nous possédois à l'Observatoire de Lyon est un enregistreur de Rédier en service depuis la création de l'établissement: cette particularité est précieuse pour la comparaison de l'intensité des ouragans que nous avons faite ci-dessus. L'enregistreur est commandé électriquement par un moulinet de Robinson qui effectue un tour pour 5<sup>m</sup> de chemin parcouru par le vent et qui envoie un courant électrique dans l'enregistreur tous les 25 tours, c'est-à-dire tous les 125<sup>m</sup> de chemin parcouru: à chaque émission de courant, le crayon de l'enregistreur s'élève de 1<sup>mm</sup> suivant une ordonnée et, cela pendant 10 minutes, temps au bout duquel il est ramené à l'origine, après un repos de 5 minutes, il est prêt pour une inscription de même durée.

En un mot, l'enregistreur totalise le chemin parcouru pendant 10 minutes, d'où l'on déduit aisément la vitesse moyenne du vent pendant ce laps de temps.

On conçoit, en revanche, que cet instrument se prête assez mal à la détermination de la violence des bourrasques car, dans ce cas, le vent agit par bouffées, par rafales, et il faut une observation continue des passages du courant pour pouvoir définir la vitesse maximum du vent dans un intervalle de temps relativement restreint. Le 22 février, au moment des observations directes, à 8<sup>h</sup>24<sup>m</sup>, on a noté des passages de courant toutes les



3 secondes, ce qui correspondrait à une vitesse du vent de 41<sup>m</sup>,6. On est donc conduit à multiplier la vitesse donnée par l'enregistreur par un coefficient, lorsqu'on veut avoir une idée de la force du vent dans les bourrasques. Jusqu'ici nous avions toujours adopté le facteur \(\frac{3}{2}\) qui était appliqué aux vents antérieurs en l'absence d'observations directes; sans doute, le coefficient paraît suffisamment exact pour les vents moyens, mais il devient insuffisant pour les vents forts et, ici, le problème se complique de ce que ce coefficient est certainement très variable avec la nature du vent: en tous cas, nous pouvons lui attribuer une valeur beaucoup plus élevée car, au moment où nous observions 41<sup>m</sup>,6, l'enregistreur n'accusait qu'une vitesse moyenne de 21<sup>m</sup>;6, le coefficient \(\frac{3}{2}\) ne fournit que 32<sup>m</sup>,4.

Cette vitesse maximum observée de 41m,6 ne correspond certainement pas à la plus grande rafale de la journée du 22 février 1914 ! à 81 24m au moment de sa détermination, la plupart des ravages de l'ouragan étaient produits ; on peut se faire d'ailleurs une idée de la violence du vent en songeant que des tuiles clouées du poids de 3kg ont été arrachées d'un toit de 10<sup>m</sup> de hauteur au-dessus du sol et transportées d'un seul jet à 60<sup>m</sup> sur une pelouse où elles se sont enfoncées de près de 15cm. Dans le graphique cijoint nous avons indiqué la courbe des vitesses moyennes du vent, la courbe de la pression barométrique réduite à o° et la courbe du thermomètre enregistreur. Ce dernier instrument est un enregistreur de Richard petit modèle, type B. C. M., placé sous un abri extrêmement robuste et fortement haubanné, très stable, construit spécialement pour les enregistreurs. La courbe du thermomètre est remarquable par les sautes brusques de la plume; vraisemblablement, elles ne sont pas dues à des variations de la température, mais bien plutôt à des trépidations de l'instrument et de l'abri; on pouvait donc déduire ainsi de l'amplitude des fluctuations une indication complémentaire des heures où l'ouragan a eu son maximum de violence. L'examen de la courbe du baromètre montre vers 7h et 11h deux relèvements sensibles de la pression correspondant à deux accalmies relatives dans la vitesse du vent.

Enfin, le pluvioscope à cadran et le pluviomètre enregistreur nous donnent le premier une petite ondée vers 14<sup>h</sup> tandis que le second indique une forte pluie qui commence à 15<sup>h</sup>30<sup>m</sup>: a ce moment, l'ouragan se calme avec une rapidité extraordinaire et sans saute de vent; la température baisse brusquement et le vent devenu presque nul tourne au Nord.

HYDROLOGIE. — Sur la Beatus-Höhle (Suisse) et l'eau-de-fond (Grundwasser) des calcaires. Note de M. E.-A. MARTEL, présentée par M. L. De Launay.

กับ ก**ร้างส**ามกระทั่งนี้ สมานท้าง ก<del>รร</del>มก

En 1903 et 1904, M. H. Hartmann a heureusement complété l'exploration (demeurée inachevée en 1811, 1848 et 1870) de la rivière souterraine qui sort de la Beatus-Höhle (grotte de Saint-Beat) sur la rive Nord et à 143<sup>m</sup> au-dessus du lac de Thun (Suisse, altitude 560<sup>m</sup>).

On a pu reconnaître ainsi que le courant, débouchant à 703<sup>m</sup> d'altitude, descend en torrent souterrain, coupé de cascades, avec une penté moyenne de près de 12 pour 100 (789<sup>m</sup> d'altitude à 730<sup>m</sup> de distance de l'entrée).

Un étage supérieur de la caverne (rendu confortablement accessible sur 800 de longueur), est l'ancien lit, plus large et plus sinueux que celui (en partie inaccessible) où le cours d'eau actuel s'écoule, à un niveau inférieur, parmi des crevasses étreites ou sous des voûtes immergées.

Le processus d'abaissement du courant au sein des fissures de la mon-

tagne est aussi évident que possible.

Un troisième étage est même en voie de creusement; car, à mi-hauteur de la grande étage est même en voie de creusement; car, à mi-hauteur de la grande étage extérieure, on distingue une issue d'eau souterraine entre deux strates du calcaire. Un travail actuel tout pareil a été déjà constaté matériellement dans de nombreuses rivières intérieures : Tindoul-de-la-Vaissière (Aveyron); grottes des Eaux-Chaudes et de Bétharram (Basses-Ryrénées), de Sainte-Hélène, près Foix (Ariège), de la Balme (Isère), de Baume-les-Messieurs (Jura), du Guiers-Vif (Isère), d'Ingleborough (Angleteire) neteaux

rieurs, (par l'érosion et d'autres causes), tout en exerçant sa granda attraction sur la formation des cavernes et des émergences, ne la tient pas dans úne étroite et concomitante dépendance : c'est-à-dire que le creusement des kours d'eau souterrains n'est pas fonction absolue du creusement des vallées qui les drainent. Le parallélisme et la coincidence des deux évolutions sont très souvent contrariés par les caprices de la tectonique et des la lithologie locales. C'est ainsi qu'aux grottes que je viens de citer, le creusement souterrain est en retard. Le torrent interne, étant retenu par une assise imperméable non encore emportée, a maintenu son issue bien plus haut que le thalweg où il débouche (de 250<sup>m</sup> au Guiers-Vif). Il en est de même aiux èmergences impénétrables de la Savitza de Wochein (Carniole), du Klein-Rhein (Walen-See, Suisse), du Cholet (Isère), de Cacouette (Basses-Pyrénées), etc.

An contraire, dans les émergences ascendantes par siphonnement, comme l'Onysse et le Limon (Lot), le Loiret, Vaucluse, l'Ombla (Dalmatie), la Silver-Spring (Floride), etc., le courant souterrain a pu descendre au dessous du thalweg voisin, parce que des plissements, redressements, renversements, ou des perforations d'assises imperméables ont aidé l'érosion, la corrosion et la pression hydrostatique à agrandir considérablement les conduites forcées au dessous du niveau de base extérieur (de fait, les sources de cette catégorie sont toujours très puissantes). Ces faits et exemples (et quantité d'autres) conduisent à la négation absolue de l'inexacte théorie allemande de la Grundwasser (ou eau-de-fond), que M. Grund et toute l'école du professeur Penck croient rassemblée en

nappe discontinue sous la base des formations calcaires (Karst, Causses, Jura, etc.). Et la Beatus-Höhle est un des meilleurs arguments à opposer à cette regrettable hypothèse, qui est de nature à provoquer (et qui a déjà provoqué d'ailleurs) bien des déboires et accidents, en matière de perforation de tunnels notamment.

Au fond de la caverne, à 1km de l'entrée, le torrent tombe verticalement d'un trou de la voûte : le même dispositif de cascade sous plafond se retrouve à la Grotte des Fées de Saint-Maurice (Valais), à l'immense Höll-Loch du Muotta-thal, près Schwyz (exploré sur près de 10km de longueur), à la grotte des Eaux-Chaudes (Basses-Pyrénées), aux carrières de Caumont et au Trou-aux-Pigeons du cap d'Antifer (Seine-Inférieure); dans de nombreuses cavernes du Yorkshire (Angleterre) et d'Autriche, à Mammoth-Cave (Kentucky), etc., etc. Aussitôt après les grandes pluies extérieures, toutes ces chutes augmentent terriblement et de hautes eaux envahissent les grottes, non pas par gonflement et extravasion de l'eau de fond (comme le prétendent Grund et Penck), mais par descente directe des infiltrations extérieures.

Cet irrégulier régime de véritables crues a donné naissance à la Beatus-Höhle, comme dans toutes les cavernes à niveau d'eau variables, à des gours ou reliefs serpentiformes de calcite, qui retiennent des bassins en cuvettes superposées et dont l'origine a été si longtemps méconnue.

Comme corollaire de cette arrivée rapide des eaux extérieures dans la Beatus-Höhle, on y observe, en plusieurs points, des blocs roulés de granit dépassant la grosseur d'une tête humaine. Ceci établit nettement, comme à Lombrive (Ariège), que les eaux infiltrées dans la grotte ont ruisselé d'abord au dehors, en amont et plus haut que la zone des calcaires où elle est creusée.

On ne paraît pas avoir rencontré encore d'abîmes ou puits naturels dans cette région d'absorption des eaux au-dessus et à 7<sup>km</sup>-10<sup>km</sup> au nord-nord-est de Beatenberg, qui comprend le *lapiaz* ou *Karren* du Seefeld et du Grunenberg. Mais des recherches approfondies les feront certainement découvrir dans ce bassin nourricier du torrent souterrain entre 1600<sup>m</sup> et 1700<sup>m</sup> d'altitude.

On a grand tort de conserver le nom de moulins de glaciers aux marmites de géants de la Beatus-Höhle, simplement érodées par les tourbillons d'eaux souterraines. Dans le fond de ces marmites, parfois très grandes, gisent les galets qui ont servi à la tarauder. Il en est de même au Höll-Loch du Muotta-thal (voir Comptes rendus, 4 août 1902).

Enfin, comme dans toutes les cavernes aménagées, on affirme aux visiteurs

que la température est uniforme et constante à 10°C. Cette universelle erreur est tout aussi manifeste à la Beatus-Höhle qu'ailleurs.

Voici ce que j'ai relevé le 29 juin 1913 :

Air: au milieu 9°,5; sous une voûte basse non loin de l'entrée, 8° (à cause du courant d'air qui active l'évaporation amenant le refroidissement).

Eau de suintement, 8°; eau du ruisseau au fond, 9°; eau du ruisseau à la sortie, 7°. Ces deux derniers chiffres dénoncent que le torrent souterrain (qui est d'ailleurs beaucoup plus abondant à son issue qu'au fond) reçoit, peu avant sa sortie, un bras important, plus froid et de provenance extérieure notablement plus élevée mais inconnue.

SISMOLOGIE. — Sur les phénomènes lumineux ayant accompagné le tremblement de terre de la Rauhe Alb, le 16 novembre 1911. Note (1) de M. DE Montessus de Ballore, présentée par M. Ch. Barrois.

Ce tremblement de terre de la Suisse et de l'Allemagne du Sud-Ouest a été accompagné de phénomènes lumineux qui l'ont précédé de quelques instants, et 111 observations bien définies, mais émanées en très petit nombre seulement de personnes instruites, ont pu être relatées (²). Il s'agit d'en classer les descriptions suivant les textes pris à la lettre, et de ce travail préliminaire, exécuté sans idées préconçues, résulte le Tableau suivant :

- I. Chutes de météores ou de bolides; 12 observations; 10,82 pour 100.
- II. Chutes d'étoiles filantes; 7 observations; 6,31 pour 100.
- III. Éclairs ordinaires et rectilignes, non en zigzag; 21 observations; 21,62 pour 100.
- IV. Illuminations étendues de l'atmosphère ou du ciel, décrites comme des éclairs dits de chaleur; 51 observations; 45,85 pour 100.

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 2 mars 1914.

<sup>(2)</sup> V. Schmidt u. Mack, Das süddeutsche Erdbeben von 16 November 1911 (Württ. Jahresb. f. Stad. u. Landesk. 1912, H. 1, 96; Stuttgart, 1912); Ueber die bei dem grossen schwabischen Erdbeben vom 16 November 1911 beobachteten Lichterscheinungen (Ges. deutsch. u. Aerzte Verh. 1912, Leipzig, 1913). — Neumann u. Debke, Das Erdbeben vom 16 November 1911 in Südbaden (Mitt. d. Grossh. Bad. geol. Landesamt, VII, Bd. 1, S. 149, Heidelberg, 1912). — Rütschi, Das Erdbeben vom 16 November 1911 am Untersee und die Schollenbewegung des Seerückens und des Schinerberges (Jahresb. u. Mitth. d. Oberrh. geol. Ver., neue Folge, Bd. III, H. 1, S. 113, Karlsruhe, 1913).

- V. Éclairs en boule; 7 observations; 6,3r pour 100.
- VI. Flammes sur le sol ou feux Saint-Elme; 10 observations; 9,09 pour 100.

Ces phénomènes ont été observés indépendamment de leur genre de description, sur une surface de plus de 17000km² et jusqu'à 130km de distance de la région épicentrale, laquelle, selon toute probabilité, s'étendait autour d'Ebingen, dans la Rauhe Alb. Par eux seuls, ces chiffres constituent déjà une forte présomption contre toute relation de cause à effet entre les phénomènes lumineux et le tremblement de terre, car, semble-t-il du moins, ceux-là devraient se produire uniquement dans l'aire épicentrale: s'il existait une telle concomitance.

Des phénomènes lumineux d'origine sismique ne peuvent guère être conçus qu'émanant du sol. C'est le cas de la classe VI, mais ces to observations émanent de personnes présumées ignorantes d'après leurs professions.

La nuit du 16 au 17 novembre a été remarquablement claire et sereine dans toute la région ébranlée par le séisme. Il faut donc exclure tout phénomène électrique d'origine météorologique; éclairs ordinaires, de chaleur ou en boule. On sait aussi qu'il n'y a pas eu d'aurore polaire non plus.

Restent donc les descriptions de chutes de bolides ou d'étoiles filantes, deux phénomènes cosmiques trop peu différents pour être facilement différenciés par des personnes généralement peu au courant des observations de ce genre. Il est très remarquable que de Fribourg-en-Brisgau on ait précisé un point de la Balance comme origine du météore. Or, la nuit du 16 novembre est celle d'un radiant connu, celui de mu de la Grande Ourse, et n'est pas éloignée de l'essaim des Léonides, 13-14 novembré, et sachant que la nuit en question a été assez riche en étoiles filantés à diverses heures, la supposition que les phénomènes lumineux observés quelques instants avant le tremblement de terre se réduisent à une telle chute (explicitement pour 17, 31 pour 100 des observations) s'imposé de suite à l'esprit comme la meilleure et plus probable interprétation. Il paraît bien y avoir eu plusieurs météores à ce même instant et; en outre, les observations de flammes sur le sol n'ayant été signalées qu'à peu de distance d'Ebingen, on est induit à admettre une chute de météores plutôt que celle d'étoiles filantes, de sorte que les phénomènes des classes III, IV et V correspondraient à des observations incomplètes et limitées soit à la trajectoire du météore, soit à l'illumination produite.

Dans un Mémoire détaillé, ces les observations seront reproduites et discutées une à une.

Dans une Communication antérieure nous avons montré qu'au tremblement de terre du Chili central du 16 août 1906, semblable erreur a été commise relativement a des phénomènes lumineux d'origine électrique dus à un orage étendu. On se trouve donc là en présence de deux genres de phénomènes naturels dont la coïncidence fortuite avec des tremblements de terre a pu faire croire à une relation de cause à effet dénuée de toute réalité. Il nous paraît très probable qu'il en a toujours été ainsi pour les observations de ce genre:

: Il / a parlo / pointe a l'approprié : ( parlo parlo ) : ( p

Dan et annount from La séance est levée à 4 heures.

Strain Confidence in the

G. D.

ily o vinirolu ile tr o popilation e court o ile ele curio pinice e

. . Harita i Landia

Hilm to a state of the

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

- 13 1 200 MONTO OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 28 FÉVRIER 1914.

La silice et. les silicates, par Henry Le Chatelier, Membre de l'Institut. Paris, A. Hermann et fils, 1914; 1 vol. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Annales du Service des Épiphyties, publiées par Ed. Prilleux, P. Marchal, Membres de l'Institut, et E. Fort: Mémoires et Rapports présentés au Comité des Épiphyties sur les travaux et missions de 1912; t. I. Paris, Lhomme, 1913; 1 vol. in-8°. (Hommage des auteurs.)

Documents recueillis par M. G. LECOINTE, sur la réforme des Calendriers; s.l.n.d.; 4 fasc. in-4°. (Présente par M. Ch. Lallemand.)

Observation des orages de 1913 dans le département de la Gironde. Expériences de paragréles électriques; Note de M. F. Courty. (Extr. du Bulletin de la Commission météorologique de la Gironde; année 1913.) Bordeaux, Gounouilhou, 1914; 1 fasc. in-8°.

La lumière, par A. Turpain; avec 136 dessins et photographies. Paris, Ch. Delagrave, s. d.; 1 vol. in-4°. (Présenté par M. Appell.)

Die europäischen Schlangen, von Fritz Steinheil; Hefte III-IV. Iena, Gustav Fischer, 1913-1914; 2 fasc. in-4°. (Présente par M. Henneguy.)

Étude de Géographie médicale du golfe Persique, par L. Moreau. (Extr. des Archives de Médecine navale; avril-mai-juin 1909.) Paris, Imprimerie nationale, 1909.

Exposé des titres et travaux scientifiques du D' Jules Boeckel, chirurgien de l'Hôpital civil de Strasbourg, Correspondant national de l'Académie de Médecine de Paris. Nancy, 1914; 1 fasc. in-8°.

Annales de l'Institut national agronomique; 2° série, t. XII, fasc. 2. Paris, J.-B. Baillière et fils, 1913; 1 vol. in-8°.

## OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 2 MARS 1914.

Leonhardi Euleri Opera omnia. Series I: Opera mathematica. Volumen XII: Leonhardi Euleri Institutiones calculi integralis, ediderunt Friedrich Engel et Ludwig Schlesinger. Volumen secundum. Adjectæ sunt Laurentii Mascheronii Adnotationes ad calculum integralem Euleri. Leipzig et Berlin, B.-G. Teubner, 1914; 1 vol. in-4°. (Acquis par voie de souscription.)

Ministère du Travail et de la Prévoyance sociale. Statistique générale de la France: Résultats statistiques du recensement général de la population effectué le 5 mars 1911. Tome I. 1<sup>re</sup> Partie. Introduction: Population légale ou de résidence habituelle. Paris, Imprimerie nationale, 1913; 1 fasc. in-4°.

Assemblée générale des Actionnaires de la Banque de France du 29 janvier 1914, sous la présidence de M. Georges Pallain, Gouverneur. Compte rendu, au nom du Conseil général de la Banque, et Rapport, au nom de MM. les Censeurs. Paris, imp. Paul Dupont, 1914; 1 fasc. in-4°.

Démonstration d'un théorème de Fermat, par V. Ducla; 2º édition, revue et corrigée. Pau, imp. Garet et Haristoy, 1914; 1 fasc. in-8º (avec une correction manuscrite, à la page 23).

Annuaire de la Station agronomique de l'État, à Gembloux; t. II. Bruxelles, 1913; 1 vol. in-8°.

Publications of the University of Manchester. Historical series, no 19. The Naval Mutinies of 1797, by Conrad Gill. Manchester, 1913; 1 vol. in-80.

Annotated bibliography of Iowa Geology and Mining, by Charles Keyes. (Iowa Geological Survey; t. XXII.) Des Moines, 1913; 1 vol. in-4°.

Il Po nelle effemeridi di un secolo, per Gaudenzio Fantoli. (Extr. des Atti della Società italiana per il Progresso delle Scienze, 6º réunion, Gênes, 1912.) Rome, 1913; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Carnotite, the principal source of Radium, by Thomas-F.-V. Curran. New-York, 1913; I fasc. in-8°.

Foraminifera, by Edward Heron-Allen and Arthur Earland. (Proceedings of the Irish Academy; t. XXXI. Clare Island Survey; part 64.) Dublin, 1913; 1 vol. in-4°.

#### ERRATA.

# (Séance du 2 mars 1914.)

Note de M. A. Blondel, Sur la production et l'effet des harmoniques supérieurs, etc. :

Page 605, intervertir les deux clichés correspondant aux figures 2 et 3 respectivement.

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 16 MARS 1914.

PRÉSIDENCE DE M. P. APPÈLL.

# MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

GÉNIE CIVIL. — Sur le cadran de 24 heures. Note de M. Ch. Lallemand.

Un nouveau bureau de poste, à Paris, vient d'être doté d'un cadran partagé en 24 heures, au lieu de 12, comme c'était jusqu'ici le cas.

Ayant été l'un des promoteurs du numérotage de 0 à 24 heures pour le service des Postes et Télégraphes et pour les horaires de chemins de fer, je voudrais montrer le peu d'utilité qu'il y aurait, par contre, à diviser en 24 parties les cadrans des horloges et des montres.

Les besoins, en effet, ne sont pas les mêmes dans les deux cas :

Pour les télégrammes et pour les horaires de trains, avec la chiffraison de o à 12 heures, deux fois répétée, il est souvent difficile de savoir si les heures indiquées sont du matin ou du soir. Certaines conventions assez simples permettent, il est vrai, de les distinguer; mais ces conventions [impression en deux couleurs; soulignage des minutes; addition de lettres abréviatives conventionnelles, telles que m et s en France, m et t (tarde) en Espagne, vm et nm (vormittag et nachmittag) en Allemagne, am et pm (antemeridian et postmeridian) en Angleterre, etc.] varient d'un pays à l'autre, voire dans un même pays, et sont une source de fréquentes méprises.

Avec la chiffraison de 0 à 24 heures, au contraire, toute ambiguïté disparaît et ces distinctions deviennent inutiles. C'est pourquoi cette chiffraison, depuis longtemps usitée en Italie, a été successivement introduite aux Indes, au Canada, en Belgique, en Espagne, et tout dernièrement en France. Son

adoption universelle, pour les horaires de toutes natures, n'est qu'une affaire de temps.

Mais pour les montres et les horloges, la situation est tout autre. Au moment où on les consulte, en effet, on sait toujours si *midi* est ou non passé, autrement dit si l'heure lue est du *matin* ou du *soir*.

D'ailleurs, le plus souvent, on ne lit pas les heures inscrites sur le cadran. D'après les positions des deux aiguilles relativement aux divisions et bien que les chiffres mêmes, en raison de la distance, aient cessé d'être lisibles, beaucoup de paysans, même illettrés, savent parfaitement, dans la campagne, apprécier de fort loin, voire à la minute près, l'heure à l'horloge du clocher de leur village.

Le chiffrage des heures est donc à peu près inutile.

On voit à Vienne et même à Paris des horloges publiques où les douze heures sont simplement marquées par de gros traits de division. La lecture en est tout aussi facile. Si elle a lieu dans l'après-midi, on obtient aisément l'heure correspondante, dans la nouvelle notation, en ajoutant au nombre lu, 3<sup>h</sup>12 par exemple, deux unités plus une dizaine, ce qui donne 15<sup>h</sup>12. L'opération inverse donne immédiatement l'heure, ancien style, correspondant à toute heure, nouveau style, lue sur un horaire, ou sur une dépêche, et chiffrée d'un nombre supérieur à 13.

En résumé, sans apporter d'avantages sérieux, l'adoption du cadran de 24 heures ne ferait que rendre moins commode la lecture des heures et moins précise, celle des minutes. Mieux vaut conserver le cadran actuel de 12 heures, en y remplacant les chiffres par de gros traits bien visibles.

Tout au plus, et pour faciliter les références avec les horaires, pourrait-on reproduire, en petits caractères et en regard de ces traits, la chiffraison actuelle de 1 à 12 et son complément de 13 à 24.

CHIMIE ORGANIQUE. — Synthèses au moyen de l'amidure de sodium. Préparation de quelques homologues supérieurs des mono et diméthylcamphres, ainsi que des camphols correspondants. Note de MM. A. Haller et Jean Louvrier.

Comme l'un de nous l'a fait observer dans différents Mémoires, l'emploi de l'amidure de sodium, au lieu et place du métal alcalin, pour la préparation des dérivés sodés des cétones cycliques et partant pour celle des dérivés alcoylés, présente le double avantage d'éviter la production d'alcools secondaires et de permettre de pousser la substitution des radicaux hydrocarbonés jusqu'au remplacement total des atomes d'hydrogène des complexes — CH<sup>2</sup> — CO — CH<sup>2</sup>.

Avec M. Edouard Bauer (') l'un de nous a déjà réussi à préparer par cette voie les mono et diméthylcamphres ainsi que certains de leurs dérivés. Les homologues suivants ont été obtenus d'une façon analogue.

Monoéthylcamphre 
$$C^8H^{14}$$
  $\stackrel{CH\ CH^2\ CH^3}{\stackrel{!}{CO}}$ :

Dans un ballon sec, muni d'un réfrigérant ascendant et d'un entonnoir à robinet, on introduit 1525 de camphre bien sec, 395 d'amidure pulvérisé et 5005 environ de benzène exempt de thiophène. On chausse à l'ébullition et l'on recueille l'ammoniaque qui se dégage dans une solution titrée d'acide sulfurique. On constate que le maximum d'alcali, éliminé dans la réaction de substitution, n'atteint pas plus de 155 au lieu de 175 qu'exige la théorie. Quand le dégagement cesse on fait couler peu à peu, au moyen de l'entonnoir à robinet, 1555 d'iodure d'éthyle étendu de son volume de benzène. Assez vive au début, la réaction ne tarde pas à se calmer et, pour la terminer, il convient de chausser le mélange pendant quelques heures. Après refroidissement, on agite avec de l'eau, on décante la solution surnageante et on la soumet à un fractionnement méthodique et répété, dans un appareil à colonne, pour séparer le camphre de son dérivé. Rendement 45 à 50 pour 100 de la théorie.

Le monoéthylcamphre, déjà obtenu par Baubigny et par Brühl (²) en traitant le mélange de camphre et de bornéol sodés par de l'iodure d'éthyle, est un liquide incolore, bouillant à 108° sous 14mm (131°-136° sous 42mm, Brühl) et dont l'odeur rappelle celle du camphre.

$$\dot{D}_0^e = 0.927$$
.  $[\alpha]_D = +44^{\circ}40'$  à  $45^{\circ}29'$  (solution dans l'alcool).

Éthylcamphol C<sup>8</sup>H<sup>14</sup> CHCH<sup>2</sup>.CH<sup>3</sup>. – Ce camphol substitué prend naissance quand on réduit l'éthylcamphre (20<sup>g</sup>) dissous dans 100<sup>g</sup> d'alcool absolu, par du sodium en morceaux (17<sup>g</sup>).

Liquide huileux, à odeur de bornéol, bouillant à 110° sous 14<sup>mm</sup>.  $[\alpha]_{D}^{18} = +36°59'$  à +37°4' en solution alcoolique.

Sa phényluréthane constitue des cristaux blancs, microscopiques, très solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine, insolubles dans la ligroïne. Elle fond à 47°.

<sup>(1)</sup> A. HALLER et Ed. Bauer, Comptes rendus, t. 148, 1909, p. 1643.

<sup>(2)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges., t. XXIV, p. 3382.

Diéthylcamphre  $C^8H^{14} < \frac{C(C^2H^5)^2}{CO}$ . —  $80^g$  de monoéthylcamphre dissous

dans 300s de xylène sont chausses, à l'ébullition, pendant 3 à 4 heures, avec 18s d'amidure de sodium. Il ne se dégage que 3s à 4s d'ammoniaque, ce qui prouve que l'éthylcamphre se sode très incomplètement. On ajoute, par pétites portions, 80s d'iodure d'éthyle, dilué dans son volume de xylène, et l'on maintient le mélange à l'ébullition pendant 4 heures environ. Le produit, lavé à l'eau, séché et distillé, fournit environ 50s de monoéthylcamphre régénéré et 18 pour 100 de diéthylcamphre. Celui-ci constitue un liquide incolore, n'ayant plus l'odeur de camphre, et dont le point d'ébullition est situé à 132°-133° sous 14mm (¹).

 $D_0^0 = 0.969$ .  $[\alpha]_0^{15} = +90^{\circ}31'$  à  $91^{\circ}21'$  en solution alcoolique.

Diéthylcamphol C<sup>8</sup> H<sup>14</sup> (C<sup>1</sup> C<sup>2</sup> H<sup>5</sup>)<sup>2</sup>. — Préparé comme le dérivé monoéthylé cet alcool forme un produit incolore, très visqueux et qui bout à 134° sous 12<sup>mm</sup>. Son odeur rappelle celle du bornéol.

Son pouvoir rotatoire en solution alcoolique  $[\alpha]_0^{18} = +50^{\circ}41$ , à  $51^{\circ}37$ . La *phényluréthane* n'a pu être obtenue qu'en chauffant, en tube scellé à 100°, pendant 4 heures, les quantités moléculaires de bornéol et d'isocyanate de phényle étendues de ligroïne.

Aiguilles blanches, microscopiques, très solubles dans l'alcool, le benzène, le chloroforme, assez solubles dans l'éther, très peu dans l'éther de pétrole. Elle fond à 106°. Son pouvoir rotatoire au sein de l'alcool  $[\alpha]_{n}^{17} = +43°35'$  à 42°3'.

nous pour la préparation de ce dérivé. Nous pouvions partir du méthylcamphre ou de l'éthylcamphre. Or, le premier de ces corps se sode plus facilement que le second, de sorte que nous avons chaussé 100<sup>5</sup> de monométhylcamphre avec 24<sup>5</sup> d'amidure de sodium, au sein du benzène, et traité ensuite le dérivé sodé par 95<sup>5</sup> d'iodure d'éthyle.

Isolé comme ses congénères le méthyléthylcamphre s'est présenté sous la

<sup>(</sup>¹) Parmi les produits de l'action de l'iodure d'éthyle sur le monoéthylcamphre sodé, Brühl a obtenu quelques centimètres cubes d'une huile à faible odeur de cannelle et distillant à 156°-168° sous 10mm. Nous n'avons pas isolé un semblable produit.

forme d'un liquide incolore, distillant à 112°-114° sous 11<sup>mm</sup>. Ses solutions alcooliques ont montré les pouvoirs rotatoires  $[\alpha]_{\rm D}^{14} = +98°59'$  et +99°54' suivant la concentration.

Méthyléthylcamphol C<sup>8</sup>H<sup>14</sup> CHOH . Liquide épais, incolore et distillant à 120° sous 130<sup>mm</sup>.

 $[\alpha]_{D}^{14} = +38^{\circ}19' \text{ à } +39^{\circ}1' \text{ en solution alcoolique suivant la concentration.}$ 

Haller et J. Minguin (1) en faisant agir en tube scellé du propylate de sodium sur le camphre, nous avons préparé ce corps par la même méthode que celle qui nous a servi pour l'obtention des homologues inférieurs. Liquide incolore distillant à 116° sous 11<sup>mm</sup> (123° sous 14<sup>mm</sup>, H. et M.).

 $D_0^0 = 0.942$ .  $[\alpha]_0^{15} = +60^{\circ}24'$  et  $+60^{\circ}57'$  en solution alcoolique.

Le propyleamphol préparé par réduction du propyleamphre, est un corps blanc cristallisé, fondant à 59° (61° A. H. et M.) et bouillant à 110° sous 11<sup>mm</sup>.

Dipropylcamphre 
$$C^8H^{14} < C (C^3H^7)^2 : CO$$
:

Le monopropylcamphre réagit encore plus difficilement avec l'amidure que l'éthylcamphre. On est obligé de chauffer une solution de 50s de dérivé monopropylé dans 300s de cumène avec 10s d'amidure, à une température de 200° pendant 4 heures. On obtient une liqueur brune qu'on introduit dans un autoclave avec 45s d'iodure de propyle et le tout est maintenu à 250° pendant 10 heures. Lavée et distillée, la masse colorée a fourni en majeure partie du monopropylcamphre, puis, entre 120° et 200° sous 12mm, un liquide jaune et enfin des corps résineux.

En réunissant les produits de plusieurs opérations, et les soumettant à un nouveau fractionnement, nous avons pu isoler un liquide légèrement jaune, passant à 157°, sous 14mm, et dont l'analyse donne des nombres correspondant à la formule du dipropylcamphre.

Son pouvoir rotatoire en solution alcoolique  $[\alpha]_{\mu}^{17} = +53^{\circ} \, 13'$  à  $+54^{\circ} \, 21'$ .

<sup>(1)</sup> A. Haller et I. Minguin, Comptes rendus, t. 148, p. 1309.

soit en faisant agir du chlorure de benzyle sur le mélange de camphre sodé et de bornéol sodé, soit en chauffant le camphre avec le benzylate de sodium, soit enfin par réduction du benzylidène-camphre, ce dérivé a été aussi préparé par la méthode employée pour les autres alcoylcamphres. Le rendement est de 62 pour 100 du rendement théorique, et le produit possède toutes les propriétés reconnues au corps préparé par d'autres voies. Point de fusion :  $51^{\circ}$  et  $[\alpha]_{0}^{14} = +146^{\circ}25'$  à  $+149^{\circ}6'$  en solution alcoolique suivant la concentration.

Dibenzylcamphre C<sup>8</sup>H<sup>14</sup> CG = (CH<sup>2</sup>C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>)<sup>2</sup>. — On chauffe 150<sup>g</sup> de monobenzylcamphre, dissous dans du toluène, avec 30<sup>g</sup> d'amidure de sodium pulvérisé. Au bout de 4 heures, on ajoute, par portions, 70<sup>g</sup> de chlorure de benzyle étendu de toluène. La réaction est assez vive. On chauffe 4 heures et l'on termine le traitement comme avec les autres dérivés alcoylés. Au fractionnement, on régénère 90<sup>g</sup> de monobenzylcamphre, et l'on obtient 55<sup>g</sup> de dibenzylcamphre qui distille à 255° sous 12<sup>mm</sup> en se prenant en masse par le refroidissement. Il n'est pas très soluble dans l'éther, ni dans l'alcool. Dans le premier dissolvant, il se dépose en beaux cristaux quadratiques fondant à 103°.

Son pouvoir rotatoire en solution alcoolique  $[\alpha]_{D}^{20} = +102^{\circ}57'$  à  $103^{\circ}24'$ .

La phényluréthane, préparée en tube scellé, cristallise en fines aiguilles blanches, très solubles dans l'alcool, le benzène et le chloroforme, assez soluble dans l'éther et presque insoluble dans la ligroïne. Elle fond à 82°.

Éthylbenzylcamphre 
$$C^8H^{14}$$
  $C^{C^2H^5}$   $CH^2C^6H^5$ . — On a préparé ce dérivé en

éthylant le benzylcamphre à la manière ordinaire. Liquide visqueux, légèrement jaune et bouillant à 193° sous 11<sup>mm</sup>.

Son pouvoir rotatoire en solution alcoolique  $[\alpha]_{D}^{49} = +90^{\circ}37'$  à  $91^{\circ}30'$ .

Oximes des alcoylcamphres. — L'un de nous a déjà fait la remarque que le diméthylcamphre ne se combine pas à l'hydroxylamine, tandis que le dérivé monométhylé donne naissance à une oxime. Tous les dialcoylcamphres, comme d'ailleurs toutes les cétones cycliques tétralcoylés — CR<sup>2</sup>.CO.CR<sup>2</sup> —, se comportent comme le diméthylcamphre, alors que les monoalcoylcamphres réagissent avec l'hydroxylamine.

Éthylcamphoroxime C<sup>8</sup>H<sup>14</sup>  $\stackrel{\text{CHC}^2\text{H}^5}{\stackrel{\text{C}}{\text{C}}=\text{NOH}}$ . — Obtenu en chauffant dans un appareil à reflux 50<sup>5</sup> de monoéthylcamphre, 30<sup>5</sup> de chlorhydrate d'hydroxylamine, 20<sup>5</sup> d'oxyde de zinc et 300<sup>5</sup> d'alcool à 95°, ce corps, rectifié dans le vide, distille à 145° sous 11<sup>mm</sup> et se prend en masse par le refroidissement. Il est soluble dans l'éther, le benzène et l'alcool et cristallise, au sein de ce dernier dissolvant, en prismes orthorhombiques fondant à 93°. Son pouvoir rotatoire dans l'alcool  $[\alpha]_{D}^{13} = +45^{\circ}54'$  à 46°10′.

La phényluréthane C<sup>8</sup> H<sup>14</sup> CHC<sup>2</sup>H<sup>5</sup> se présente sous la forme de fines aiguilles très peu solubles dans la ligroïne, plus solubles dans l'éther et fondant à 146°.

Propylcamphoroxime C<sup>8</sup> H<sup>14</sup>  $\stackrel{\text{CH. C}^3 \text{H}^7}{\text{C} = \text{NOH}}$ . — Préparée comme son homologue inférieur, cette oxime constitue de longs cristaux blancs, solubles dans le benzène, l'éther, un peu moins dans l'alcool. Elle fond à 79°. Son pouvoir rotatoire en solution alcoolique  $[\alpha]_b^{15} = +53°59$ , à 54°8′.

Conclusions. — Les recherches qui précèdent montrent : 1° que, grâce à l'intervention de l'amidure de sodium, on réussit à préparer, à l'état pur, les dérivés monoalcoylés, puis les dérivés dialcoylés, symétriques et non symétriques du camphre et du camphol, ce qui ne pouvait se faire facilement par l'emploi du sodium; 2° que la faculté substituante des radicaux aliphatiques, tout au moins en ce qui concerne les termes étudiés, va en diminuant à mesure qu'on s'élève dans la série; 3° que seuls les monoalcoylcamphres sont susceptibles de donner naissance à des oximes; 4° que le pouvoir rotatoire des dérivés monoalcoylés va en augmentant avec le poids

moléculaire, alors que celui des composés bisubstitués oscille entre 90° et 100°, à l'exception du dipropylcamphre. Les difficultés que présente la préparation de ce dernier dérivé, ainsi que les traitements réitérés auxquels il faut le soumettre, contribuent certainement à abaisser son pouvoir rotatoire normal. Nous nous proposons d'ailleurs de préparer ce composé par un autre procédé moins laborieux et en prendrons de nouveau le pouvoir rotatoire.

CHIMIE ORGANIQUE. — Hydrogénation directe par catalyse des acétones diaryliques et des alcools aryliques; préparation des hydrocarbures polyaryliques. Note de MM. PAUL SABATIER et M. MURAT.

I. Acétones diaryliques. — Darzens a indiqué en 1904 que l'hydrogénation directe des diverses acétones aromatiques monoaryliques, pratiquée au moyen d'un nickel d'activité réduite, se borne à remplacer l'oxygène acétonique par 2<sup>at</sup> d'hydrogène et fournit ainsi l'hydrocarbure aromatique correspondant. Il a ainsi transformé l'acétophénone en éthylbenzène, la p-crésylcétone en p-méthyléthylbenzène, la p-butylacétophénone en p-butyléthylbenzène (butyltertiaire), et aussi la benzylpropanone en butylbenzène normal.

Au contraire, poursuivie à température basse sur un nickel très actif, l'hydrogénation atteint simultanément le noyau aromatique et donne, au lieu du carbure arylique, le carbure cyclohexanique correspondant (1).

En 1907, l'un de nous, dans un travail publié avec la collaboration de A. Mailhe, a indiqué une hydrogénation de même nature obtenue avec une dione arylique, la phénylbutanedione C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>. CO. CH<sup>2</sup>. CO. CH<sup>3</sup> qui a fourni surtout du butylbenzène, et avec une dione diarylique, la diphényléthanedione, ou dibenzoyle, C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>. CO. CO. C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>, qui a été transformée intégralement en diphényléthane symétrique, C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>. CH<sup>2</sup>. CH<sup>2</sup>. C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>. Ce dernier hydrocarbure a été également obtenu par l'hydrogénation rapide sur le nickel d'un alcool-cétone diarylique, la benzoïne,

C6 H5. CHOH. CO. C6 H5 (2).

Il nous a paru intéressant de vérifier que les acétones diaryliques, benzo-

<sup>(1)</sup> DARZENS, Comptes rendus, t. 139, 1904, p. 868.

<sup>(2)</sup> Paul Sabatier et A. Mailhe, Comptes rendus, t. 145, 1907, p. 1126.

phénone et homologues, donnent une réaction identique et peuvent être de même transformées, par hydrogénation directe sur le nickel, en hydrocarbures diaryliques correspondants.

L'expérience a complètement vérifié cette prévision.

La benzophénone, C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>.CO.C<sup>6</sup>H<sup>5</sup> (qui fond à 48° et bout à 305°), hydrogénée vers 300° sur le nickel (obtenu par réduction de l'oxyde à 400°), donne lieu à une transformation intégrale en diphénylméthane

pur, bouillant à 261° et immédiatement solidifiable en cristaux qui fondent à 27°.

La même hydrogénation réalisée par entraînement des vapeurs de benzophénone dans un excès d'hydrogène, à 160°-170°, sur un nickel actif préparé par réduction à 350°, fournit intégralement le dicyclohexylméthane C<sup>6</sup>H<sup>11</sup>.CH<sup>2</sup>.C<sup>6</sup>H<sup>11</sup>, bouillant à 250°-251°, absolument inattaqué à froid par le mélange sulfonitrique, et identique à celui qu'Eykman a isolé par l'hydrogénation du diphénylméthane convenablement pratiquée (¹).

Le cuivre violet très léger, obtenu par réduction de l'hydrate noir tétracuivrique au moyen des vapeurs de méthanol, permet également à 350° de réaliser facilement l'hydrogénation directe de la benzophénone en diphénylméthane, sans qu'il y ait jamais dans ce cas formation du dicyclohexy!méthane.

La phénylbenzylcétone ou désoxybenzoïne, C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>.CO.CH<sup>2</sup>.C<sup>6</sup>H<sup>5</sup> (qui fond à 60° et bout à 320°), subit facilement l'hydrogénation sur le nickel à 350°-360°, et se transforme en diphényléthane symétrique, ou dibenzyle C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>.CH<sup>2</sup>.CH<sup>2</sup>.C<sup>6</sup>H<sup>5</sup> (qui fond à 52°).

La diphénylpropanone symétrique ou dibenzylcétone,

C6 H5, CH2, CO. CH2. C6 H5

(qui fond à 35° et bout à 329°), se comporte d'une manière analogue. Quand on entraîne ses vapeurs par un courant rapide d'hydrogène sur du nickel maintenu vers 400°, on obtient, avec un rendement d'environ 70 pour 100, le diphénylpropane symétrique

C6 H3. CH2. CH2. CH2. C6 H3.

liquide incolore légèrement fluorescent, qui bout à 300° (corr.); son odeur

<sup>(1)</sup> EYKMAN, Chem. Centralbl., (2), 1903, p. 989.

rappelle celle du diphénylméthane. Il est accompagné de petites proportions de toluène, provenant d'une scission de la molécule par séparation d'oxyde de carbone.

Nous devons rappeler que par l'hydrogénation directe de la même acétone, réalisée à 175° sur un nickel très actif, nous avons préparé le dicyclohexyl-propane symétrique (¹).

La diphényl-1.3-propanone-1 ou phénylbenzoyléthane,

(qui fond à 72° et bout au-dessus de 340°), subit l'hydrogénation directe sur le nickel à 360°, dans des conditions semblables, et fournit le même diphénylpropane symétrique C°H<sup>5</sup>.CH<sup>2</sup>.CH<sup>2</sup>.CH<sup>2</sup>.CH<sup>5</sup>, bouillant à 300°.

II. Alcools aryliques. — Nous avons reconnu que l'hydrogénation directe des divers alcools aryliques ou polyaryliques, pratiquée à 350° sur le nickel, permet de les transformer pratiquement en hydrocarbures aryliques ou polyaryliques correspondants, selon la formule générale

$$R R' R'' \cdot COH + H^2 = R R' R'' \cdot CH + H^2 O$$

dans laquelle R est un résidu arylique, R', R' sont des résidus aryliques ou forméniques ou de l'hydrogène. Cette réaction a lieu avec des rendements très élevés.

. Alcools primaires. — L'alcool benzylique, C<sup>6</sup> H<sup>5</sup>. CH<sup>2</sup> OH (qui bout à 202°, 5), soumis à l'hydrogénation par un excès d'hydrogène à 370° sur le nickel, fournit avec un rendement voisin de 90 pour 100 le toluène (bouillant à 111°); la faible perte correspond à la production d'une certaine dose du produit résineux que procure la déshydratation de l'alcool benzylique.

De même l'alcool phényléthylique, C<sup>6</sup> H<sup>5</sup>. CH<sup>2</sup>. CH<sup>2</sup> OH (qui bout à 212°), hydrogéné sur le nickel à 380°, donne comme produit à peu près unique l'éthylbenzène (qui bout à 136°).

Alcools secondaires. — Le phénylméthylcarbinol, C<sup>6</sup> H<sup>5</sup>. CHOH. CH<sup>3</sup> (qui bout à 202°), entraîné par un excès d'hydrogène sur le nickel à 350°, se transforme intégralement en éthylbenzène.

Le diphénylcarbinol ou benzhydrol, C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>.CHOH.C<sup>6</sup>H<sup>5</sup> (qui fond à 68° et bout à 298°), soumis à l'hydrogénation sur le nickel à 380°, se change tota-

<sup>(1)</sup> PAUL SABATIER et M. MURAT, Comptes rendus, t. 155, 1912, p. 385.

lement en diphénylméthane, bouillant à 260°-265°, et, après une seule distillation, solidifiable en cristaux qui fondent à 27°. Le benzhydrel pouvant être facilement préparé par la méthode de Grignard (¹), son hydrogénation directe constitue un procédé économique de préparation du diphénylméthane.

Les choses se passent d'une manière analogue pour le phénylparacrésyl-carbinol, C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>.CHOH.C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>.CH<sup>3</sup>.1.4 (qui fond à 52° et bout au-dessus de 300°), facilement préparé par l'action de l'aldéhyde benzoïque sur le bromure de p-crésylmagnésium (issu du p-bromotoluène). Ses vapeurs, entraînées par un excès d'hydrogène sur du nickel chauffé entre 350° et 380°, se transforment intégralement en phénylparacrésylméthane,

C6 H5.CH2.C6 H4.CH3.1.4.

liquide incolore, qui bout à 278°. Zincke l'avait obtenu par une autre voie (2).

Un isomère du précédent alcool, le phénylbenzylcarbinol,

C6 H5, CHOH. CH2. C6 H5,

est préparé par action de l'aldéhyde benzoique sur le chlorure de benzylmagnésium. Ses vapeurs entraînées par un courant rapide d'hydrogène sur du nickel à 360° se changent totalement en dibenzyle pur,

C6 H5, CH2, CH2, C6 H3

(qui fond à 52°).

Alcool tertiaire. — Le triphénylcarbinol est facilement obtenu par condensation du benzoate d'éthyle avec le bromure de phénylmagnésium (il fond à 159° et bout sans décomposition au-dessus de 36°°).

Sa réduction directe en triphénylméthane a été assez difficilement réalisée par les diverses méthodes qui ont été appliquées. On a opéré fréquemment en faisant agir sur le carbinol dissous dans l'acide acétique cristallisable, divers réducteurs, acide iodhydrique (Tchitchibabine), acide phosphoreux [Fosse (3)], trioxyméthylène [Garcia Banus (4)]. Acree a employé l'étain et l'acide chlorhydrique (5). Kauffmann et Grombach ont indiqué l'action

<sup>(1)</sup> PAUL SABATIER et M. MURAT, Comptes rendus, t. 158, 1914, p. 534.

<sup>(2)</sup> ZINCKE, Ann. Chem. Pharm., t. CLXI, 1872, p. 93.

<sup>(3)</sup> Fosse, Bull. Soc. chim., 4° série, t, VII, 1910, p. 233.

<sup>(4)</sup> GARCIA BANUS, Ann. Soc. esp. Fi. et Ch., t. XI, 1913, p. 399.

<sup>(5)</sup> Acree, Ber. chem. Ges., t. XXXVII, 1904, p. 619.

de l'alcool en présence de chlorure de zinc (¹), et une modification de ce procédé a été proposée par Schmidlin et Garcia Banus, qui font agir l'alcool éthylique sur la solution sulfurique du triphénylcarbinol; il y a production d'aldéhyde et d'hydrogène naissant qui réduit le carbinol (²).

L'hydrogénation directe sur le nickel réalise facilement la transformation. Sur le nickel maintenu vers 400°, on dirige les vapeurs du triphénylcarbinol (véhiculé dans un excès de benzène) au moyen d'un courant rapide d'hydrogène. On condense des cristaux fondant à 93° et constitués par du triphénylméthane pur.

PHYSIOLOGIE. — L'accoutumance héréditaire aux toxiques, dans les organismes inférieurs (ferment lactique). Note de M. Charles Richet.

Pour apprécier rapidement et exactement les influences qui peuvent modifier l'activité cellulaire, le ferment lactique est évidemment l'organisme de choix. En effet il est évident que le degré de l'acidité de la liqueur, si facile à mesurer, mesure le degré d'activité (ou de la vitalité) du ferment.

J'ai cherché à savoir par cette méthode extrêmement simple comment le ferment lactique s'accoutume à vivre dans des milieux non habituels (c'est-à-dire dans du lait additionné de tels ou tels corps toxiques); ce qui conduit à étudier l'influence de l'hérédité sur la résistance aux toxiques.

Autrement dit, et pour préciser, un ferment lactique qui a proliféré, par cultures successives, pendant quelques jours sur du lait additionné d'arséniate de potasse, s'est-il habitué à l'arséniate de potasse?

Voici comment j'ai expérimenté, pour connaître avec précision, et par des chiffres, le degré de cette accoutumance.

Le liquide fermentescible était du lait de vache additionné de son volume d'eau distillée et exactement neutralisé par quelques gouttes d'une solution potassique. Appelons N cette liqueur lactée normale, et A cette même liqueur contenant une quantité A d'arsenic. Un ferment lactique très pur était cultivé pendant quelques jours sur le liquide normal N, par ensemencements successifs de N à N, et le même ferment sur le liquide arsenical A, par ensemencements successifs de A à A.

Au bout de quelques jours, pour savoir si le ferment primitif s'était suffi-

<sup>(1)</sup> KAUFFMANN et Grombach, Ber. chem. Ges., t. XXXVIII, 1905, p. 2702.

<sup>(2)</sup> Schmidlin et Garcia Banus, Ber. chem. Ges., t. XLV, 1912, p. 3188.

samment différencié en ferment N et en ferment A, j'ensemençais avec le ferment N 10<sup>cm³</sup> de liquide lacté contenant 0,0;  $\frac{A}{2}$ ; A; 2A d'arséniate de potasse; et de même parallèlement d'autres tubes identiques étaient ensemencés avec le ferment A.

On pouvait donc comparer le croît de ces deux variétés d'un ferment ayant même commune origine, mais dont l'une avait poussé toujours sur N; l'autre toujours sur A.

Le dosage de l'acidité était fait par une solution de KOH à 2 pour 1000, avec la phénolphtaléine comme indicateur, après 16 heures et 22 heures de fermentation.

La même opération était répétée alors pendant plusieurs jours, parfois pendant plusieurs semaines de suite; les ensemencements étant toujours faits d'une part par le ferment N (ayant toujours poussé sur N), d'autre part, par le ferment A (ayant toujours poussé sur A).

En pareil cas les chiffres absolus n'ont pas grande valeur. Ce qui importe, c'est de faire une comparaison rationnelle entre le croît du ferment N et le croît du ferment A. Pour cela, il faut comparer leurs croîts dans les liquides fermentescibles identiques, et alors nous supposerons, pour simplifier, que le croît du ferment N est toujours égal à 100.

Le chiffre donné alors par l'acidité du ferment A, rapporté au chiffre d'acidité du ferment N, dans le même liquide, sera le rapport de l'activité fonctionnelle des deux ferments.

Soit par exemple la teneur en arséniate de potasse de 0,0;  $\frac{A}{2}$ ; A; 2 A: on aura, je suppose, comme acidité après fermentation (et je prends des exemples schématiques):

	Évaluation en c de la solution	Rapport	
Quantité d'arséniate de potasse pour 100.	Ferment N.	Ferment A.	d'activité fonctionnelle $(N = 100)$ .
0,00 (N)	25	20	8o
$\frac{\mathrm{A}}{2} \cdots \cdots$	20	21	105
A	15	81	120
2 A	10	16	160

Ce qui veut dire que, lorsque le ferment normal ensemencé sur du lait contenant 2 A d'arsenic donne 100, le ferment arsenical cultivé (successivement) sur A, et ensemencé sur 2 A, a donné 160 d'acidité.

Les jours suivants, parfois pendant 30 jours et même davantage, toujours le ferment cultivé sur A était repris pour servir aux ensemencements successifs. Dans les expériences qui vont suivre, j'appellerai A les concentrations de la substance anormale ajoutée à la liqueur lactée, et dans lesquelles a végété le ferment servant aux ensemencements successifs.

D'ailleurs je ne donnerai pas, brevitatis causa, les chiffres d'acidité absolus, mais seulement les chiffres indiquant le rapport d'activité des deux ferments comparativement étudiés, c'est-à-dire  $\frac{A}{N}$ .

En procédant ainsi, on peut constater une loi fondamentale qui se formulera de la façon suivante:

Un ferment qui a vécu dans un milieu additionné d'une substance différente de son milieu normal, s'habitue en quelques jours à cette substance, de sorte que, dans les liqueurs additionnées de cette substance anormale, il pousse plus intensivement que le ferment non habitué.

#### 1º Arséniate de potasse pour 100 (neutralisé).

	Rapp	ort d'activité.
(N)	0,00	91
	0,15	130
	0,31	142
	0,62	198
	1,25	240
(Moyenn	e de 14 jours : 401	expériences.)

Cela signifie que le ferment arsenical, ayant poussé depuis quelques jours sur du lait contenant o<sup>5</sup>,31 pour 100 d'arséniate de potasse, a donné 91 d'acide lactique dans du lait pur, tandis que, dans du lait pur, le ferment normal a donné 100 d'acide lactique; mais, d'autre part, que ce même ferment arsenical a donné 130 sur du lait additionné de o<sup>5</sup>,15 pour 100 d'arséniate de potasse, tandis que le ferment normal poussant sur ce même lait arsenical n'a donné que 100.

Cette loi de l'accoutumance héréditaire est générale; et je l'ai vérifiée pour maintes autres substances.

## 2º Phosphate de potasse (neutralisé).

Rappo	rt d'ačtivité.
(N) 0,00	9:1
0,45	102
0,90	112
(A) 1,8o	166
3, <sub>70</sub>	227
$7,5\alpha$	261
(Moyenne de 26 jours : 104	expériences.)

## SÉANCE DU 16 MARS 1914.

Ensemencement avec du ferment ayant végété depuis 10 jours sur du lait contenant 15,8 pour 100 de PO3K2H.

#### 3º Séléniate de K.

## Rapport d'activité.

(N) o,oo	85
(A) 0,75	125
1,00	154

(Moyenne de 44 jours: 16 expériences.)

Ensemencement avec un ferment ayant végété depuis 5 jours sur du lait contenant os, 75 pour 100 de séléniate de K.

#### 4º Bromure de K.

#### Rapport d'activité.

	g	_
(N	) o,oo	96
	0,03	104
	0,06	111
	0,12	111
	0,25	110
	0,50	112
	1,00	115
(A	) 2,00	116
	3,00	811
	4,00	116
	5,00	119
-	1 6:	

(Moyenne de 16 jours: 64 expériences.)

Ensemencement au bout de 2 semaines de végétation sur du lait contenant 2<sup>g</sup> pour 100 de K Br.

#### 5º Azotate de K.

#### Rapport d'activité.

(N)	0,00	69
	0,175	106
(A)	o,385	133
	0,750	198

(Moyenne de 3 jours : 12 expériences.)

Ensemencement au bout de 2 semaines par du ferment ayant poussé sur du lait contenant of, 385 d'AzO<sup>3</sup>K.

#### ACADÉMIE DES SCIENCES.

#### 6º Azotate de thallium.

Rapport d'activité.

(N) o,oo	74
o,o8š	104
(A) 0,17	106
(Moyenne de 6 jours: 24	expériences.)

(and joine as a joine 124 emperior cost.)

Au bout de 2 jours, ferment ayant poussé sur du lait contenant og, 17 d'azotate de Tl.

## 7º Sulfate de cuivre.

## Rapport d'activité.

(N) o,oo	114	
0,0125	127	
(A) 0,0250	141	
0,0500	195	
Moyenne de 10 jours: 40 expériences.)		

Au bout de 2 semaines, ferment ayant poussé sur du lait contenant os, 025 pour 100 de SO4Cu.

#### 8º Chlorure de sodium.

## Rapport d'activité.

(N) o	116	
(A) 15	127	
20.,	123	
25	147	

(Moyenne de 10 jours (?): 40 expériences.)

Au bout de 2 semaines, ferment ayant poussé sur du lait contenant 15 pour 100 de NaCl.

## 9º Saccharose.

97*	Rapport d'activité.
(N) o,o	. 99
$12, 5, \ldots$	. 111
(A) 25, 0	. 152 .
э́о ,	. 143
(Moyenne de 9 jours	: 36 expériences.)

Au bout de 2 semaines, ferment ayant poussé sur du lait contenant 125,5, pour 100 de saccharose.

En réunissant les chiffres observés sur des cultures faites avec diverses substances à des concentrations très différentes, et en prenant les moyennes des moyennes (résultant de plus de 10000 dosages) on peut formuler la loi suivante:

Soit un ferment lactique poussant, par ensemencements successifs, pendant plusieurs jours, dans du lait soit normal, soit additionne d'une substance étrangère, à la dose de A par litre. Le ferment qui a poussé sur du lait pur donnant 100, le ferment qui a poussé sur du lait additionne de A donnera, toutes conditions égales d'ailleurs:

Sur lait pur	85
Sur lait additionné de A	
Sur lait additionné de A	150
Sur lait additionné de 2 A	100

Donc le ferment qui a poussé sur A s'est différencié du ferment qui a poussé sur du lait pur, et est devenu plus résistant à l'action toxique de A.

Je ne puis entrer ici dans le détail des faits multiples que révèlent ces diverses expériences. Je me contenterai de signaler les points suivants :

- 1º L'accoutumance à la substance anormale est variable, selon la nature de cette substance. Parmi les corps que j'ai étudiés, elle semble être maximale pour l'arsenic. Dans le cas de l'arsenic elle est parfois si profonde que le ferment très habitué à l'arséniate de potasse ne pousse presque plus sur du lait normal.
- 2º L'accoutumance s'établit très rapidement. Déjà au bout de 24 heures de fermentation elle se manifeste : mais le plus souvent il faut 4, 5 ou même 8 jours pour qu'elle atteigne son maximum, lequel, même après une plus longue série de fermentations sur le même milieu, ne sera pas dépassé.
- 3° Le maximum d'accoutumance, traduit par un maximum du rapport d'activité, est variable selon la concentration de la substance anormale dans lequel on a mis le ferment qui sert à l'ensemencement. Si la concentration est trop faible, le rapport d'activité est faible. Si la concentration est trop forte, le ferment pousse mal et se développe également mal dans tous les laits, toxiques ou non.
- 4º Chaque fois qu'on change la concentration de la substance anormale dans le liquide sur lequel végète le ferment qui ensemence, il se fait une nouvelle accoutumance qui met plusieurs jours à s'établir, de sorte qu'il

y a accoutumance non seulement pour la substance anormale, mais encore

pour le degré de concentration de cette substance.

5º Le ferment adapté à une substance anormale reprend très vite, quand il est remis sur du lait normal, ses propriétés ordinaires (en 24 heures le plus souvent), de sorte que je n'ai pas réussi encore à créer une variété, adaptée au poison, qui fût stable.

Il est impossible de ne pas remarquer que cette plasticité (héréditaire) de la cellule vivante et son adaptation, son accoutumance au milieu anormal qu'on lui a imposé est un des phénomènes les plus réguliers et les plus singuliers de la Biologie. Nulle part peut-être on ne la verra s'exercer avec plus de rapidité et d'intensité que dans ces cultures de ferment in vitro, qui en 24 ou 48 heures ont déjà modifié profondément leurs réactions biologiques, et les transmettent à leur descendance.

L'extrême plasticité des organismes microbiens permet de comprendre nettement combien, en modifiant leurs milieux de culture, on peut modifier

leur activité et leurs réactions.

PARASITOLOGIE. — Infection de la souris au moyen des Flagellés de la puce du rat, par la voie digestive. Note de MM. A. LAVERAN et G. FRANCHINI.

Dans une Note antérieure, nous avons montré que des rats et des souris placés dans un cristallisoir servant à l'élevage de puces de rat (Ceratophyllus fasciatus), parasitées dans une forte proportion par Herpetomonas Pattoni, pouvaient s'infecter comme lorsqu'on leur inoculait les flagellés de la puce dans le péritoine (¹); au sujet du mode d'infection, nous avons dit qu'il y aurait lieu de rechercher si les piqures des puces servaient de porte d'entrée aux parasites ou si l'infection se produisait par la voie digestive. Il résulte des recherches de Strickland, de Nöller, de Wenyon, de Minchin et Thomson, que les rats sont infectés de Trypanosoma Lewisi principalement par les puces, et que l'infection a lieu par la voie digestive, soit que les rats mangent les puces, soit qu'ils avalent, en se léchant, les fèces des puces contenant des trypanosomes; il était donc indiqué de rechercher si l'infection des rats et des souris par les flagellés des puces se produisait dans les mêmes conditions.

Pour résoudre cette question, nous avons institué l'expérience suivante :

<sup>(1)</sup> A. LAVERAN et G. FRANCHINI, Comptes rendus, 16 février 1914.

des souris blanches, neuves, sont mises à la diète; au bout de 24 heures, on leur donne un peu de pain mouillé dans lequel on a incorporé de nombreuses puces de rat, fortement parasitées par *H. Pattoni* (¹), après les avoir noyées; les souris mangent avec avidité le pain et les puces; on procède les jours suivants à l'examen du sang.

4 souris blanches adultes qui avaient mangé, à deux ou trois reprises, des puces parasitées par H. Pattoni se sont infectées; nous résumons leurs observations:

1º Une souris blanche, adulte, mange à trois reprises, les 10, 20 février et 2 mars 1914, des puces de rat (150 puces environ en tout). Le 2 mars, l'examen du sang révèle l'existence de parasites non rares: petits éléments endoglobulaires, avec noyau, sans centrosome; éléments leishmaniformes un peu plus gros que les précédents, endoglobulaires ou libres; pas d'éléments flagellés. Les 5 et 9 mars, l'examen du sang est négatif.

Le 12 mars, la souris est malade, elle se met en boule, le poil hérissé, et mange peu; on la sacrifie; elle pèse 22<sup>5</sup>; la rate qui est augmentée de volume pèse 12<sup>cg</sup>. Dans les frottis du foie et de la rate, on trouve des parasites mononucléés, endoglobulaires ou libres, et des éléments leishmaniformes assez rares.

2º Une souris blanche, adulte, fait, dans les mêmes conditions que la souris nº 1, trois repas infectants, et aux mêmes dates. Des examens du sang faits les 16 février, 2 et 5 mars 1914 sont négatifs. Le 9 mars, l'examen du sang révèle l'existence de parasites endoglobulaires très rares. — 10 mars, petits parasites mononucléés endoglobulaires et éléments leishmaniformes rares. — 13 mars, petits parasites endoglobulaires très rares. — 15 mars, la souris est en bon état.

3º Une souris blanche, adulte, mange en deux fois, les 17 et 19 février 1914, 150 puces de rat environ. — Les examens du sang faits les 3, 7 et 10 mars sont négatifs. — 13 mars, l'examen du sang révèle l'existence de petits parasites endoglobulaires, très rares. — 15 mars, la souris est en bon état.

4° Une souris blanche, adulte, fait, les 17 et 19 février 1914, deux repas infectants dans les mêmes conditions que la souris n° 3. — Les 3 et 7 mars, examens du sang négatifs. — 10 mars, petits parasites endoglobulaires rares. — 13 mars, parasites endoglobulaires non rares. — 15 mars, la souris est en bon état.

Le sang de la souris nº 1, inoculé à trois souris, s'est montré infectant.

5° Une souris blanche, adulte, reçoit, le 3 mars 1914, dans le péritoine, quelques gouttes du sang de la souris n° 1. — 7 mars, l'examen du sang révèle l'existence de petits parasites endoglobulaires et d'éléments libres leishmaniformes. — 9 et 12 mars, l'examen du sang donne les mêmes résultats. — 14 mars, la souris, qui paraît malade, est sacrifiée; elle pèse 225; la rate, hypertrophiée, pèse 1965. Parasites non rares dans la rate et dans la moelle osseuse, rares dans le foie.

6° et 7°. Deux très jeunes souris, du poids de 55, sont inoculées le 3 mars 1914, dans le péritoine, avec quelques gouttes du sang de la souris n° 1. L'une des souris meurt le

<sup>(1)</sup> Puces parasitées dans la proportion de 1 sur 2.

7 mars; elle pèse 5%; la rate pèse 5%. On trouve des parasites non rares dans la rate; très rares dans le foie et dans la moelle osseuse. L'autre souris montre aux examens du sang faits les 7, 9 et 13 mars, des parasites endoglobulaires ou libres, rares; elle est en bon état le 15 mars.

Les souris auxquelles nous avons fait manger des puces de rat, parasitées par H. Pationi, se sont infectées 4 fois sur 4; nous nous croyons donc en droit de conclure qu'ici, comme dans les infections du rat par le Trypanosoma Lewisi, le tube digestif est, sinon l'unique voie, au moins la voie principale de pénétration des parasites. Cette conclusion est en rapport avec le fait que les flagellés de la puce du rat se rencontrent presque exclusivement dans l'intestin postérieur de la puce (¹) et que leur régurgitation par le proboscide est difficile à comprendre.

Les parasites ont été vus, dans le sang des souris, 15 à 20 jours après les repas infectants sous les aspects que nous avons signalés antérieurement : petits éléments, inclus dans des hématies, montrant, après coloration au Giemsa, un noyau sans centrosome; éléments plus gros, endoglobulaires ou libres, montrant, comme les *Leishmania*, un noyau et un centrosome. Après une première poussée, pendant laquelle les parasites ne sont pas rares dans le sang, il arrive que les parasites disparaissent plus ou moins complètement du sang périphérique; si les animaux meurent alors ou si on les sacrifie, on trouve des éléments parasitaires mononucléés ou leishmaniformes dans la rate et dans le foie (souris n° 1).

Chez les souris inoculées dans le péritoine avec le sang des souris infectées, la période d'incubation est seulement de 4 jours, beaucoup plus courte, par conséquent, que chez les souris infectées par la voie digestive.

Nous avons réussi également à infecter des souris en leur faisant avaler des flagellés de mélophages (Crithidia melophagi).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur les réseaux et les congruences asymptotiques.

Note de M. C. Guichard.

Si les coordonnées  $x_1, x_2, \ldots, x_n$  d'un point M sont des fonctions u et v, solution d'une équation de la forme

(1) 
$$\frac{\partial^2 x}{\partial u^2} = A \frac{\partial x}{\partial u} + B \frac{\partial x}{\partial v},$$

<sup>(1)</sup> Ed. Chatton et P. Delanoë, Soc. de Biologié, 27 juillet 1912.

A et B étant des fonctions de u et v, je dirai que le point M décrit dans l'espace à n dimensions un réseau asymptotique. La tangente MT du réseau est la droite dont les paramètres directeurs sont proportionnelles aux quantités  $\frac{\partial x_i}{\partial u}$ ; si l'on désigne ces paramètres directeurs par  $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n$ , on voit facilement que ces quantités sont solutions d'une équation de la forme

(2) 
$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial u^2} = P \frac{\partial \xi}{\partial u} + Q \frac{\partial \xi}{\partial v} + R\xi.$$

Le plan du réseau est défini par la droite MT et par la droite qui a pour paramètres directeurs les quantités  $\frac{\partial x}{\partial v}$ ; ou ce qui revient au même, à cause de l'équation (1), par les droites dont les paramètres directeurs sont les quantités  $\xi$  et  $\frac{\partial \xi}{\partial u}$ .

Je dirai que la droite MT engendre une congruence asymptotique. Le réseau (M) est le réseau focal de la congruence MT; la congruence MT est la congruence focale de réseau M.

Deux congruences asymptotiques sont dites parallèles, quand les droites correspondantes de ces congruences sont parallèles, ce qui revient à dire que les quantités  $\xi$  sont les mêmes pour ces deux congruences. Les plans des réseaux focaux sont parallèles. Ces réseaux sont dits parallèles.

Pour trouver des réseaux parallèles à un réseau donné, il suffit de déterminé les (x) quand les  $(\xi)$  sont donnés. On devra avoir

(3) 
$$\begin{cases} \frac{\partial x_i}{\partial u} = h \xi_i, \\ \frac{\partial x_i}{\partial v} = m \xi_i + l \frac{\partial \xi_i}{\partial u}. \end{cases}$$

En écrivant que ces équations sont compatibles, on aura, en tenant compte de l'équation (2),

(4) 
$$\begin{cases} \frac{\partial h}{\partial v} = \frac{\partial m}{\partial u} + l \, R, \\ o = m + \frac{\partial l}{\partial u} + l \, P, \\ h = l \, Q. \end{cases}$$

En éliminant h et m entre les équations (4) on trouve

(5) 
$$\frac{\partial^2 l}{\partial u^2} + P \frac{\partial l}{\partial u} + Q \frac{\partial l}{\partial v} + \left(\frac{\partial P}{\partial u} + \frac{\partial Q}{\partial v} - R\right) l = 0.$$

A chaque solution de l'équation (5) on pourra faire correspondre un réseau

parallèle à un réseau donné.

Une congruence et un réseau asymptotique sont dits conjugués, quand le point du réseau est situé sur la droite correspondante de la congruence. On obtient toutes les congruences conjuguées à un réseau (A) par la construction suivante qui est analogue à celle que j'ai donnée pour les réseaux ordinaires:

On forme un réseau (A') parallèle au réseau (A); par le point A on mène une droite G parallèle à la droite qui joint un point fixe au point A'; la droite G engendre une congruence demandée.

Une congruence et un réseau asymptotique sont dits harmoniques quand la droite qui décrit la congruence est située dans le plan correspondant du réseau. Le foyer de la congruence est situé sur la tangente focale du réseau, On obtient les congruences harmoniques à un réseau de la façon suivante:

Soit  $\theta$  une solution de l'équation (1); les coordonnées  $y_1, y_2, ..., y_n$  du foyer de la congruence harmonique sont données par les formules

$$y_i = x_i - \frac{\theta}{\frac{\partial \theta}{\partial u}} \frac{\partial u_i}{\partial u},$$

formules analogues à celles que M. Darboux a données pour les réseaux ordinaires.

Loi de parallélisme des éléments. — Ici, comme pour les réseaux ordinaires, il y a une loi de parallélisme des éléments. Je me borne à énoncer les résultats:

Si deux réseaux sont parallèles: 1° toute congruence conjuguée à l'un est parallèle à une congruence conjuguée à l'autre; 2° toute congruence harmonique à l'un est parallèle à une congruence harmonique à l'autre,

Si deux congruences sont parallèles: 1º tout réseau conjugué à l'une est parallèle à un réseau conjugué à l'autre; 2º tout réseau harmonique à l'une est parallèle à un réseau harmonique à l'autre.

Loi d'orthogonalité des éléments. — On peut, à un facteur près, déterminer des fonctions  $\eta_1, \eta_2, \ldots, \eta_n$  par les équations

$$\sum_{1}^{n} \xi_{i} \eta_{i} = 0, \qquad \sum_{1}^{n} \frac{\partial \xi_{i}}{\partial u} \eta_{i} = 0, \qquad \cdots, \qquad \sum_{1}^{n} \frac{\partial^{n-2} \xi_{i}}{\partial u^{n-2}} \eta_{i} = 0.$$

Un raisonnement analogue à celui que M. Darboux a fait pour les équations de Laplace (Surfaces, 2° Partie, n° 403) montre que les fonctions  $\eta$  sont solutions d'une équation de la forme (2). Ces quantités y sont donc les paramètres directeurs d'une droite (G') qui décrit une congruence asymptotique. Cette congruence (G') sera dite orthogonale à toute congruence (G) décrite par la droite qui a pour paramètres directeurs les quantités  $\xi$ . Les réseaux focaux de ces congruences seront dits orthogonaux.

Propriétés diverses. — J'indique, sans démonstration, un certain nombre de propriétés analogues à celles qui existent pour les réseaux ordinaires:

Si deux congruences asymptotiques (G) et (G') sont conjuguées à un même réseau asymptotique, le plan des droites G, G' est le plan d'un réseau asymptotique harmonique aux congruences (G) et (G').

Si deux congruences asymptotiques (G) et (G') sont harmoniques à un même réseau, le point de rencontre des droites (G) et (G') décrit un réseau asymptotique conjugué aux congruences (G) et (G').

Si deux réseaux asymptotiques (A) et (A') sont harmoniques à une même congruence asymptotique, la droite qui joint les points A et A' décrit une congruence asymptotique.

#### CORRESPONDANCE.

M. le Ministre du Commerce et de l'Industrie invite l'Académie à lui présenter une liste de deux ou trois candidats à la Chaire de Mécanique, vacante au Conservatoire des Arts et Métiers par le décès de M. Carlo Bourlet.

(Renvoi à la Section de Mécanique.)

- M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :
- 1º Plusieurs fascicules du Catalogue photographique du Ciel, publié par l'Observatoire d'Alger.
- 2° Nouvelle théorie et calcul des roues-turbines, par Hans Lorenz, traduite par H. Espitallier et H. Strehler. (Présenté par M. P. Appell.)

ASTRONOMIE. — Observation de l'éclipse partielle de Lune du 11 mars 1914, faite à l'Observatoire de Lyon. Note de M. J. Guillaume, présentée par M. B. Baillaud.

La Lune a passé devant une région où il y avait fort peu d'étoiles et j'ai noté les seuls phénomènes suivants d'occultations:

		Temps moyen	-
*•	Phénomène.	de Lyon.	Remarques.
$BD + {\overset{\circ}{2}}, {\overset{\circ}{2}}, {\overset{\circ}{4}}{2} {\overset{\circ}{1}} (8, {\overset{\circ}{0}}) \dots$	I	15.42.11,9	Disparition instantanée
BD + 2,2433(9,1)	I	16.28.49,3	Id.
BD + 2,2425(9,5)	$\mathbf{E}$	16.33.43,7	Vu peut-être en retard

Sans attribuer à l'observation plus de précision qu'elle n'en comporte, j'ai noté, en temps moyen de Lyon, le commencement du phénomène à 14h37m et la fin à 17h45m, 2m,6 avant que le disque lunaire fût en contact avec la ligne d'horizon, formée par une forêt de sapins, sur les monts du Lyonnais.

La couleur de la Lune, vers la plus grande phase, était rouge brun très sombre, bordée d'une zone de teinte gris bleuâtre.

La partie du disque plongée dans l'ombre, invisible à l'œil nu 17 minutes après le commencement, était visible 4 minutes plus tard; puis 21 minutes avant la fin elle se voyait encore faiblement, mais au bout de 3 minutes elle n'était plus perceptible.

Enfin, j'ai noté les temps du passage de l'ombre sur des points sélénographiques bien apparents, et mesuré 36 angles de position de sa slèche.

ASTRONOMIE. — Observation de l'éclipse de Lune du 12 mars 1914 à l'Observatoire de Bordeaux-Floirac. Note de M. F. Courty, présentée par M. B. Baillaud.

Le ciel, beau et transparent jusqu'après le milieu de l'éclipse, a permis de suivre le phénomène, d'effectuer plusieurs mesures de la marche de l'ombre et de prendre entre temps des photographics. A partir de 4<sup>h</sup>42<sup>m</sup> (temps moyen légal), les observations ont été gênées, d'abord par la présence de légers cirrus qui, pendant un certain temps, ont voilé la Lune et ensuite par l'arrivée du jour.

A 2<sup>h</sup>5<sup>m</sup>, on ne perçoit encore aucun assombrissement, mais, dans la lunette pointeur de l'équatorial photographique (ouverture o<sup>m</sup>, 25), la région du limbe où l'entrée doit se produire paraît moins ondulante et beaucoup moins irisée que les autres parties du disque.

A 2h20m, une teinte légère d'un gris cendré a envahi le côté droit et sur la glace dé-

polie de la lunette photographique (ouverture o<sup>m</sup>, 33; distance focale 3<sup>m</sup>, 43) un quart du diamètre de la Lune est déjà assombri.

```
L'assombrissement va jusqu'au centre.
          Paraît être l'heure de l'entrée dans l'ombre.
2.41,1
2.49,2
         Arrivée de l'ombre sur Aristarque.
                  Id.
                             sur Képler.
2.54,5
                  Id.
                             sur Pythéas.
3.0,2
                  Id.
                             sur le premier bord de Copernic.
3. 2,1
                             sur le deuxième bord de Copernic.
                 Id.
3. 4,4
```

La région dans l'ombre a une teinte brun rougeâtre qui n'apparaît cependant que 2 ou 3 minutes au-dessous de la ligne d'ombre; la partie antérieure est gris ardoisé.

3.17,9	Arrivée de l'ombre	sur	Manilius.
3.19,3	Id.	sur	Menelaus.
3.33,3	. Id.	sur	Picard.
3.38,6	Id.	sur	le premier bord de Tycho.
3.42.1	Id.	sur	le deuxième bord de Tycho.

Au moment de la phase maximum, qui paraît se produire à 4<sup>h</sup>12<sup>m</sup>, le fond du ciel est pur; plusieurs faibles étoiles se distinguent autour du disque lunaire qui demeure en entier visible.

```
4<sup>h</sup>31<sup>m</sup>, o Retour de l'ombre sur le premier bord de Tycho.
4<sup>h</sup>34<sup>m</sup>, o Id. sur le deuxième bord de Tycho.
```

Les heures des photographies prises sur plaques orthochromatiques sont :

```
2^{h}4r^{m}6^{s}, 2^{h}46^{m}6^{s}, 3^{h}13^{m}35^{s}, 3^{h}23^{m}21^{s}, 3^{h}55^{m}26^{s}, 3^{h}59^{m}23^{s}, 4^{h}15^{m}11^{s}, 4^{h}21^{m}41^{s}.
```

ASTRONOMIE. — Sur l'observation faite à Marseille de l'éclipse de Lune du 11 mars 1914. Note de M. Henry Bourger, présentée par M. B. Baillaud.

L'éclipse partielle de lune du 11 mars a été observée à l'Observatoire de Marseille par M. Coggia au chercheur de comètes et par M. Esmiol à l'équatorial Eichens.

M. Coggia et M. Esmiol ont aperçu nettement la pénombre à partir de 14<sup>h</sup>30<sup>m</sup> dans la région où devait se produire le premier contact.

Ce premier contact a été observé par

```
M. Coggia à 15<sup>h</sup>3<sup>m</sup>32<sup>s</sup> (t. m. Marseille)
M. Esmiol à 15<sup>h</sup>3<sup>m</sup>28<sup>s</sup>
```

C. R., 1914, 1er Semestre. (T. 158, No 11.)

D'après ces deux observateurs, les bords de l'ombre ont toujours été très diffus et les détails de la surface lunaire sont restés nettement visibles pendant toute la durée de l'éclipse.

M. Coggia mentionne que la coloration générale a été gris cendré, puis gris foncé, jusque vers 16h; elle a passé ensuite au rouge brique assez intense, surtout dans la région nord-est de la Lune, pour revenir à la teinte gris foncé. M. Esmiol a noté des colorations analogues.

Les bâtiments et les arbres de l'observatoire ont caché la Lune avant la fin du phénomène.

Voici les occultations observées :

Étoiles.	Observateur.	Phase.	Heure (t. m. Marseille).	
4274 Albany Id. Id.	Coggia Esmiol Coggia	Immersion Immersion Emersion	15.45.49,9	Instantanée
Anonyme $(a)$	Coggia	Immersion	16.34.18,2	Mistral
Id.	Esmiol	Id.	16.34.24,0	L'étoile reste collée un certain temps sur le bord.
Anonyme $(b)$	Esmiol	Iď.	16.43.29,0	Instantanée
4288 Albany	Coggia	Id.	17. 2.15,6	
Id.	Esmiol	Id.	17. 2.17,2	Instantanée

Les étoiles anonymes (a) et (b) ont été trouvées sur la carte 86 de la zone + 3° photographique d'Alger. Leurs coordonnées rectangulaires en millimètres mesurées sur la carte, par rapport à son centre, sont :

Anonyme (a) ....... 
$$X = -51.6$$
  $Y = -43.3$   
Anonyme (b) ........  $-47.2$   $-74.9$ 

Le ciel a été très pur avec quelques bouffées de mistral par intervalles.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Évaluation d'intégrales doubles des fonctions convexes. Note de M. W. Blaschke, présentée par M. Émile Picard.

Dans une Note Sur quelques mesures de l'espace fonctionnel, MM. Ph. Frank et G. Pick ont ouvert il y a peu de temps une nouvelle voie de recherches, qu'on peut prolonger de diverses manières. Je me propose ici d'étendre une des propositions indiquées aux intégrales doubles.

Comme domaine d'intégration dans le plan xy nous nous servirons pour plus de simplicité du carré Q

$$Q\left\{\begin{array}{l} o \leq x \leq r \\ o \leq y \leq 1 \end{array}\right\},$$

quoiqu'on puisse traiter tout domaine convexe de la même manière. Le théorème, que nous allons démontrer, est le suivant:

Si la fonction f(x, y) est positive et convexe dans Q, et qu'elle satisfait à la condition

$$\int_0^1 \int_0^1 f(x, y) \, dx \, dy = 1,$$

on a

$$\int_0^1 \int_0^1 f(x,y) \, dx \, dy \stackrel{>}{=} \sqrt{\frac{2}{3}}.$$

Le signe d'égalité ne vaut que si la surface

$$z = f(x, y)$$

est une pyramide de base Q et de hauteur  $\sqrt{6}$ .

La preuve, que MM. Franck et Pick ont donné pour la proposition analogue concernant des intégrales simples, ne peut pas être étendue sans modification au cas présent, comme on le voit facilement; il faut introduire une idée nouvelle. On réussit moyennant un théorème de M. H. Brunn devenu célèbre par les applications qu'en a faites H. Minkowski dans la solution du problème isopérimétrique spécial.

Partant du corps convexe K, limité par les plans

$$x=0, \quad y=0, \quad z=0, \quad x=1, \quad y=1,$$

et par la surface

$$z = f(x, y),$$

nous construisons un nouveau corps  $K_i$ , symétrique relativement au plan x-y=0, limité par les plans

$$x=0, \quad \gamma=0, \quad z=0.$$

et les deux cylindres

$$z = F(x), \quad z = F(\gamma),$$

F étant une fonction non croissante. Ce corps K, est construit de telle sorte, que chaque plan  $z=\mathrm{const.}$  le coupe dans un carré égal à la section du même plan et du corps K. Le théorème de M. Brunn énonce que le corps  $K_4$  est encore convexe.

Soit

$$z = f_1(x, y)$$

l'équation de la surface supérieure du corps K4; nous avons les relations

$$\mathbf{1} = \int_0^1 \int_0^1 f(x, y)^2 dx dy = \int_0^1 \int_0^1 f_1(x, y)^2 dx dy,$$
$$\int_0^1 \int_0^1 f(x, y) dx dy = \int_0^1 \int_0^1 f_1(x, y) dx dy,$$

dont la première n'énonce que l'égalité des moments statiques des corps K et K, relativement au plan xy. Les deux intégrales appartenant au corps K, s'écrivent encore comme il suit :

$$\int_0^1 \int_0^1 f_1(x, y) \, dx \, dy = 2 \int_0^1 F(x) x \, dx = 1,$$

$$\int_0^1 \int_0^1 f_1(x, y) \, dx \, dy = 2 \int_0^1 F(x) x \, dx.$$

Donc le problème vient d'être réduit au problème analogue pour une seule dimension. Comme la fonction F est convexe en vertu du théorème de M. Brunn, le problème est de la même nature que celui résolu par MM. Frank et Pick (¹). Leur méthode géométrique-mécanique, si intuitive, peut être adaptée sans peine au cas présent et conduit au but désiré.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur l'extension d'un théorème de Laguerre. Note de M. R. Jentzsch, présentée par M. Émile Picard.

#### 1. Soient proposés les polynomes

$$P_n(x) = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \ldots + a_n x^n \quad (a_0 \neq 0; n = 1, 2, \ldots),$$

dont les racines sont  $x_{1,n}, x_{2,n}, ..., x_{n,n}$ ; la somme  $\sum_{n} \left| \frac{t}{x_{\alpha,n}} \right|^{\rho}$  restant inférieure à un nombre fini M pour  $n > n_0$  et  $\rho$  entier positif, nous allons montrer que la série  $a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + ...$ 

convergera pour toute valeur de x, et représentera une fonction entière de genre  $p \leq \rho$ .

<sup>(1)</sup> Cf. Comptes rendus, t. 158, 1914, p. 104.

Démonstration. — On a

$$\frac{n}{\sum_{\alpha=1}^{n} \left| \frac{1}{x_{\alpha,n}} \right|^{\rho}} < \sqrt[n]{\prod_{\alpha} |x_{\alpha,n}|^{\rho}} = \sqrt[n]{\left| \frac{a_0}{a_n} \right|^{\rho}}$$

ou

$$|a^n|^{\frac{\rho}{n}} < |a_0|^{\frac{\rho}{n}} M \frac{1}{n} < \frac{c^{\varsigma}}{n},$$

et par suite

$$|a_n|^{\frac{1}{n}} < \frac{c}{n^{\frac{1}{p}}}$$

Donc  $f(x) = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \ldots + a_n x^n + \ldots$  est, en effet, une fonction entière de genre fini. Or, en posant

$$a_0 + a_1 x + \ldots + a_n x^n = e^{s_1 x + s_2 + \ldots + s_{\ell^{-1}} x^{\ell^{-1}}} a_0 \prod_{\nu=1}^{\nu=n} \left( 1 - \frac{x}{x_{\nu,n}} \right) e^{\frac{x}{x_{\nu,n}} + \ldots + \frac{x^{\ell^{-1}}}{x_{\nu,n}^{\ell^{-1}}} \frac{1}{\rho - 1}},$$

οù

$$s_k = -\frac{1}{k} \sum_{v=1}^n \frac{1}{x_{v,n}^k}$$

quelle que soit la valeur de n, et en utilisant un théorème connu de M. Hadamard, on achève facilement la démonstration de l'énoncé, à savoir que le genre ne peut dépasser le nombre  $\rho$ .

L'extension au cas de p non entier est immédiate.

2. Ce théorème 1 contient quelques résultats obtenus par Laguerre et MM. Pétrovitch et Pólya (¹).

Par exemple, toutes les racines  $x_{\alpha,n}$  étant réelles, on trouve que la somme

$$\sum_{\alpha=1}^{\alpha=n} \left| \frac{1}{x_{\alpha,n}} \right|^2 = \sum_{\alpha=1}^{\alpha=n} \frac{1}{x_{\alpha,n}^2} = \frac{a_1^2 - 2 a_0 a_2}{a_0^2}$$

reste bornée pour chaque valeur de n.

3. Théorème 2. — « Si l'on a  $\sum_{\alpha=1}^{\alpha=n} \left| \frac{1}{x_{\alpha,n}} \right|^{\varrho} < M$  pour les racines de tous les

<sup>(1)</sup> Polya, Rend. di Palermo, t. XXXVI; Gött. Nachr., 1913.

polynomes  $P_n(x) = a_{0,n} + a_{1,n}x + \ldots + a_{n,n}x^n$  et que la suite des  $P_n$  converge pour  $|x| \leq R$  uniformément vers une fonction (qui, dans ce cas, ne se réduit pas à une constante), la suite des  $P_n$  convergera dans le plan entier vers une fonction entière d'un genre fini  $p \leq \rho$ .

Ce théorème aussi, qu'on démontre d'une manière analogue, sert à géné-

raliser quelques résultats des géomètres nommés plus haut.

Comme on peut remplacer le cercle  $|x| \le R$  par un autre  $|x-x_0| \le R$  sans changer les autres hypothèses de notre théorème, nous avons répondu affirmativement à une question de M. Pólya relative aux suites de polynomes, ayant les racines réelles, qui converge uniformément dans une région quelconque; cette suite convergera dans tout le plan.

4. D'après ce qui précède, on peut formuler facilement quelques réciproques de ces théorèmes, qu'on démontre en utilisant la théorie de M. Hadamard et une remarque faite à la fin du n° 1. On peut étendre les théorèmes énoncés jusqu'ici seulement pour les suites de polynomes aux suites de fonctions de genre fini p qui satisfont toutes à une condition telle

que 
$$|f_n| < e^{C|x|^p}$$
; ou  $\sum_{\alpha=1}^n \left| \frac{1}{x_{\alpha,n}} \right|^{\varphi(n)} < M$ , si l'on impose à  $\varphi(n)$  une restriction

convenante, par exemple  $\lim_{n=\infty} \frac{\log n}{\varphi(n)} = \infty$ . Dans ce cas spécial, on se trouve conduit à quelques types de fonctions de genre infini.

J'espère donner dans un travail ultérieur quelques généralisations plus éloignées qui se relient aux recherches de MM. Montel et Landau-Carathéodory (Berl. Ber., 1911).

DYNAMIQUE DES FLUIDES. — Sur la voix chuchotée et en général l'écoulement d'un fluide sous pression dans un capsulisme allant de zéro à l'infini. Note de M. Henri Frossard, présentée par M. d'Arsonval.

Nous avons précédemment montré comment se formaient les voyelles dans le larynx (¹) et aussi comment se produisait la voie parlée et chantée. Cette production nécessite la mise en œuvre des ventricules de Morgagni ou capsule.

Si nous considérons maintenant le cas le plus général où cette capsule est réduite à zéro ou bien croît jusqu'à l'infini, nous abordons le problème

<sup>(1)</sup> Melchissedec et Frossard, Comptes rendus, 17 juillet 1911.

de l'écoulement d'un fluide sous pression à travers un ajutage dans un milieu indéfini ou dans un tuyau de diamètre sensiblement égal à celui de l'orifice de l'ajutage.

Dans ces deux cas, le jet fluide entre en vibration comme si la résistance du milieu constituait encore un capsulisme, mais la fréquence des vibrations, c'est-à-dire la hauteur du son, ne dépend plus que de la pression, tandis que dans le cas d'un capsulisme fini la lèvre supérieure jouait le rôle du doigt limitant la longueur de la corde vibrante. Cette lèvre supérieure est en particulier pour le larynx la corde vocale supérieure ou limitateur, suivant la nomenclature adoptée par moi; c'est également la lèvre supérieure des tuyaux sonores, les lèvres du musicien dans les instruments à bocal, etc. On peut facilement vérifier l'existence de cette vibration et cette variation de hauteur du son avec la pression en détendant dans l'air un jet de gaz comprimé.

Si donc nous supposons que l'air sorte de la trachée par des orifices de formes variables donnant les voyelles, nous devrons entendre celles-ci ainsi que les attaques qui constituent les consonnes, comme je l'ai montré dans un Ouvrage récent (¹); mais il nous sera impossible de dépasser une certaine hauteur, car une fois atteinte la pression qui suffira à mettre en jeu les ventricules, on aura la voix parlée ou chantée ou le son musical.

Pour le larynx, ce sera la voix chuchotée, et pour les instruments de musique les sons morts obtenus en soufflant sans grande vitesse dans ceux-ci.

Anévrismes. — Si la forme du distributeur est quelconque et que ce soit par exemple un rétrécissement du tube d'écoulement on obtient encore un son, mais sans caractère musical. Ce phénomène se produit dans les anévrismes, la poche de celui-ci formant capsule, mais avec un distributeur de forme irrégulière. M. Chauveau a répété ces bruits avec des tubes de caoutchouc artificiellement resserrés par endroit.

Bruits d'auscultation, souffles du cœur, etc. — Ceux-ci sont produits de la même façon, les capsules étant dues à des mucosités ou à des cavernes qui font varier le volume du tube d'écoulement.

Si maintenant on considère que ce phénomène est absolument général, qu'il est même à la base de la théorie cosmogonique si attachante de M. Émile Belot, comme celui-ci l'a exposé à l'Académie, en admettant qu'un tube-tourbillon de matière cosmique a percé la nébuleuse primitive avec une

<sup>(1)</sup> La Science et l'art du chant, Paris, Delagrave, 1914.

vitesse énorme et s'est mis à vibrer, détachant ainsi les anneaux planétaires du système solaire, on voit que seule la forme du distributeur intervient pour modifier le phénomène et c'est, à mon avis, une vérification intéressante de ma théorie que de la voir d'accord avec des phénomènes en apparence tout différents, mais en réalité identiques, à savoir l'écoulement d'un fluide sous pression avec ou sans attaque dans un capsulisme dont les dimensions vont de zéro à l'infini.

Si plusieurs capsulismes sont superposés, on obtient des phénomènes de plus en plus compliqués allant pour la voix humaine de la voix chuchotée à la voix laryngienne pure ou voix de tête et à la voix renforcée ou voix de poitrine (1).

En effet la voix produite par le capsulisme laryngien sans intervention des ventricules donne la voix chuchotée, puis après mise en œuvre de ces ventricules la voix laryngienne pure avec une meilleure transformation de l'énergie cinétique en travail, et enfin une transformation encore plus complète lorsque le capsulisme buccal intervient avec encore un nouveau renforcement.

Il ne faut donc plus considérer la bouche ou en général les pavillons ou les caisses de résonance que comme des capsulismes supplémentaires qui complètent l'action du premier au même titre que les cylindres compound d'une machine à vapeur ou les étages des turbines.

Le problème est identique. Il consiste à abaisser la vitesse à la sortie pour augmenter le rendement puisque le travail est donné par la différence

$$\frac{1}{2}$$
 MV<sup>2</sup> —  $\frac{1}{2}$  M  $\rho^2$ 

avec la condition V supérieure à v.

PHYSIQUE. — Sur les spectres d'étincelle du nickel et du cobalt dans l'ultraviolet extrême. Note de MM. Léon et Eugene Bloch, présentée par M. E. Bouty.

I. Au cours des recherches que nous poursuivons sur les radiations ultraviolettes de très petite longueur d'onde, nous avons été amenés à étudier les spectres d'étincelle des métaux dans le domaine encore mal exploré où commence l'absorption du quartz, c'est-à-dire entre les longueurs d'onde

<sup>(1)</sup> Melchissédec et Frossard, Comptes rendus, 16 janvier 1911.

2100 et 1850 U. A. Cette absorption nécessite des poses relativement longues lorsqu'on utilise, comme nous l'avons fait, un spectrographe à lentilles et à prismes de quartz. Par contre, la dispersion est très grande et comparable à celle des grands réseaux de Rowland. D'autre part, les plaques photographiques ordinaires ont, pour les radiations de ce domaine, une sensibilité très insuffisante; nous nous sommes donc servis de plaques que nous avons préparées nous-mêmes suivant la technique de Schumann.

II. Les étincelles jaillissent dans l'air entre des tiges des métaux étudiés. Elles sont alimentées par un transformateur monté en résonance et réglé par une self primaire; la capacité de résonance est o,oi microfarad environ. Une lentille de fluorine projette sur la fente du spectrographe l'image de l'étincelle. Les poses varient de quelques minutes à plusieurs heures.

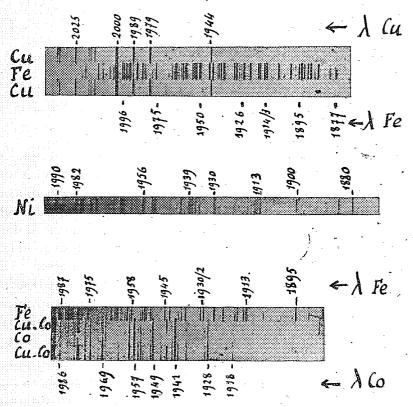
III. Les clichés sont mesurés à la machine à diviser en utilisant comme raies de comparaison celles de l'aluminium et celles du cuivre. Nous avons admis pour celles-ci les longueurs d'onde données par Eder dans un Mémoire récent (¹) et déterminées au réseau en unités internationales par comparaison avec les étalons du fer. Nos longueurs d'onde sont donc données également en unités internationales et non ramenées au vide. En ce qui concerne la précision des résultats, il importe d'observer qu'elle est limitée principalement, dans notre domaine, par la rareté et le manque de finesse des raies étalons actuellement connues. Les pointés au microscope pouvant se faire souvent avec une précision supérieure à 0,01 angstrom, il serait très désirable qu'on disposât d'étalons plus nombreux et mieux choisis pour tirer un parti complet de nos clichés.

Au-dessus de  $\lambda = 1979$  nous avons fait nos calculs par des interpolations linéaires, en utilisant les raies relativement rapprochées du cuivre. Nous estimons que nos résultats sont exacts à moins de 0,1 angström. Au-dessous de cette limite, les seuls repères pratiques sont fournis par les raies 1935 et 1862 de l'aluminium; ces repères sont assez éloignés et manquent de finesse. Les interpolations sont alors faites par une formule hyperbolique de Cornu. La concordance des mesures faites sur plusieurs clichés nous permet de penser que les moyennes que nous donnons sont encore exactes dans l'ensemble à 0,1 ou 0,2 angström près, et plus approchées dans certaines régions.

IV. La Note actuelle donne les résultats obtenus pour le nickel et le cobalt : nous espérons les compléter ultérieurement vers les grandes longueurs d'onde et aussi vers les petites. Les échantillons de nickel pur dont

<sup>(1)</sup> Eder, Wiener Berichte, t. CXXII, 1913, p. 607.

nous disposons nous ont été obligeamment donnés par MM. Dupuy et P. Weiss; c'est aussi à l'amabilité de M. P. Weiss que nous devons l'échantillon de cobalt pur fondu que nous utilisons. La figure reproduit, bien imparfaitement, quelques-uns de nos spectres; sur les originaux 1 angström occupe o<sup>mm</sup>, 5 à o<sup>mm</sup>, 7. Les symboles des métaux dont les raies sont photo-



graphiées sont inscrits en face des spectres correspondants. Des valeurs approchées de quelques longueurs d'onde sont inscrites en face de certaines raies. Nous avons adjoint sur la figure le spectre du fer à ceux du nickel et du cobalt; nous avons en effet mesuré aussi les raies d'étincelle de ce métal et en donnerons ultérieurement la liste. Les intensités inscrites à côté de chaque raie ne sont données qu'à titre purement qualitatif; un assez grand nombre de raies faibles, nettement visibles sur les clichés, et dont plusieurs ont été mesurées, ont été volontairement omises pour l'instant. Certaines raies formant des groupes distincts (doublets, triplets, etc.) ont été réunies par une accolade. Nous remettrons à plus tard l'exposé des conséquences qu'on peut tirer de nos Tableaux.

# Nickel.

Int.	Long. d'onde.	Int.	Long. d'onde.	Int.	Long. d'onde.
3	2033,43)	4	1964,63 )	I	1917,81
3	2032,25	5	1963,97	. 1	1915,35 )
6	2029,14	2	1963,20	I	1914,85 }
6	2020,97 }	3	1960,65	1	1914,35
6	2018,98	4	1956,28)	3	1913,29
4	2004,41	2	1955,79	I	1908,47
I	2000,93	4	1952,71	1	1902,70
4	1995,17	4	1951,86	3	1900,31
4	1992,82	I	1946,24	1	1897,03
5	1989,56	1	1943,76	2	1895,56
Ţ	1987,32 }	3	1942,17	2	1893,00
I	1986,42	I	1941,01	2	1889,53
5	1981,89	4	1938,91	3	1885,32
4	1980,08)	3	1937,83	4	1880,51
6	1979,35	3	1936,83	1	1879,91
5	1976,18	3	1935,71	1	1867,57
I-	1975,45	5	1929,79	I	1860,08
5	1973,96	I	1922,88)	3	1857,99
· 2	1967,42	I	1921,92	3	1853,41

## Cobalt.

Int.	Long. d'onde.	Int.	Long. d'onde.	Int.	Long. d'onde.
3	2027,02	I	1971,09	3	1939,41
2	2025,71	4	1969,25	1	1936,85
3	2022,29	. 2	1968,15	2	1936,26
ſ	2013,88	2	1962,84	I	1934,21
7	2011,54	1	1960,61	1	1932,41
I	2008,24	5	1958,58	ī	1930,20
2	2000,78	5	1956,58	2	1929,06 }
I	1996,44	3	1955,04	4	1927,86
Ι.	1994,67	4	1953,99	1	1926,97
I	1992,92	1	1953,06	1	1922,64
3	1988,85	1	1952,30	3	1918,44
r	1986,38	1	1951,31	2	1916,98
1	1984, 16	3	1950,09	ī	1910,16
I	1983,24	4	1949,31	. 1	1907,85
I	1980,62	2	1946,00	1	1900,83
I	1979,32	τ	1944,43	l	1895,47
1	1978, 18	Ī	1943,46	1	1881,92
3	1976,25	. 2	1941,64	I	1872,44
3	1974,13	6	1940.52		,

PHYSIQUE. — Sur les différents spectres du mercure, du cadmium et du zinc. Note de M. J. de Kowalski, présentée par M. E. Bouty.

Il est établi qu'en changeant les conditions électriques des décharges, on obtient, avec les mêmes éléments, des spectres différents. Certains de ces spectres, comme par exemple le spectre de bandes du zinc, sont très difficiles à reproduire et par le fait même peu connus.

Je voudrais signaler dans cette Note une méthode qui m'a permis d'observer tous les spectres connus du mercure, du cadmium et du zinc et même d'en trouver un dont la richesse en lignes est bien supérieure à celle des spectres définis antérieurement. La méthode consiste à produire une décharge lumineuse sans électrodes dans la vapeur de ces métaux. On obtient alors, sans changer les conditions des décharges électriques et en ne faisant varier que la densité de la vapeur, des spectres très différents.

Une boule en quartz bien transparent est reliée à une petite ampoule dans laquelle on a introduit, par distillation successive, quelques grammes du métal à étudier. Si l'on maintient la boule à une température assez élevée, on obtient dans celle-ci, en faisant varier la température de l'ampoule, des pressions différentes de la vapeur métallique, pressions correspondant aux tensions de la vapeur saturée à ces diverses températures. La boule de quartz est entourée par quelques spires en cuivre dans lesquelles on produit un courant de haute fréquence. Les phénomènes qui prennent naissance ont le même caractère dans les vapeurs des divers métaux étudiés, mercure, cadmium et zinc. Lorsque la pression est relativement élevée (au-dessus de 10<sup>mm</sup>), il se produit de temps en temps dans la vapeur une décharge isolée, ayant la forme d'une bande très mince, décharge qu'on doit attribuer plutôt aux actions électrostatiques du champ qu'aux actions électromagnétiques. Ces décharges sont d'un vert très brillant dans le mercure, bleu vert dans le zinc et bleu foncé dans le cadmium.

En abaissant la pression, on observe une lueur de la même couleur; elle remplit toute la boule et l'on voit en même temps une décharge annulaire se former par suite de l'action électromagnétique du courant. La luminosité du phénomène est faible, mais suffisante pour en étudier le spectre. Celui-ci consiste en un fond continu très faible pour le cadmium, plus fort pour le zinc et relativement fort pour le mercure. Sur ce fond continu se détachent d'une manière très fine, mais très brillante, les lignes ultimes de ces métaux d'après la classification de M. de Gramont. Celles-ci n'apparaissent pas toutes en même temps avec l'abaissement de la pression. Ainsi, pour une

pression au-dessus de 3<sup>mm</sup>, on n'observe dans le mercure que la ligne 546<sup>µµ</sup> et dans le cadmium la raie 508<sup>µµ</sup>. En abaissant la température du récipient, on voit progressivement apparaître les autres raies ultimes. La décharge annulaire s'accentue, devient de plus en plus brillante et l'on aperçoit tout à coup, à côté des raies principales du métal et dans une partie de l'anneau lumineux, un magnifique spectre de bandes. Ce dernier ne se maintient qu'entre de petites limites de la pression. La décharge devient très brillante, très riche en rayons ultraviolets, l'anneau lumineux s'élargit dans la boule.

Ce phénomène qui, pour le mercure, correspond à une pression audessous de 0<sup>mm</sup>, 2 est caractérisé par un spectre très riche en lignes. On y trouve des lignes nouvelles très fortes qui ne peuvent être attribuées à des impuretés. Je me propose de publier sous peu les mesures relatives à ces spectres. Si l'on continue d'abaisser la pression, la décharge lumineuse s'affaiblit et disparaît complètement. MM. Landau et Piwnikiewicz, ayant observé dans la vapeur de mercure, à une pression relativement grande, une luminescence verte sous l'action des rayons X, je me suis demandé si, dans les mêmes conditions, la vapeur de zinc et de cadmium sont luminescentes. L'expérience a confirmé ma supposition: la vapeur de cadmium s'illumine en bleu foncé, la vapeur de zinc prend une teinte bleuâtre sous l'action des rayons X. Ces vapeurs métalliques deviennent fluorescentes dans ce cas, lorsque leur densité est environ égale à celle qui permet d'obtenir, sous l'action d'un champ électromagnétique, une émission de lumière à spectre continu.

CHIMIE PHYSIQUE. — Le propane pur; poids du litre normal.

Note de M. Jean Timmermans, présentée par M. G. Lemoine.

Malgré son importance théorique, le propane n'a encore été l'objet que d'un petit nombre de recherches physico-chimiques; seuls Olszewski, Hainlen et récemment P. Lebeau (') ont déterminé quelques-unes de ses constantes. Pour combler cette lacune, j'ai repris l'étude du propane pur.

Préparation et purification du gaz. — Le propane a été obtenu en grandes quantités et à l'état de pureté par deux méthodes différentes :

a. La méthode de Lebeau (loc. cit.):

 $21C^3H^7 + 4NaNH^3 = 41Na + C^3H^7NH^2 + C^3H^8$ .

<sup>(1)</sup> OLSZEWSKI, Bull. intern. Acad. des Sciences de Cracovie, 1889. — HAINLEN, Liebig's Annalen der Chemie, t. 282, 1895, p. 245. — LEBEAU, Comptes rendus, t. 140, 1905, p. 1042 et 1454.

Le gaz est purifié par passage dans l'acide sulfurique concentré, le brome, une solution concentrée de potasse, l'acide sulfurique pur additionné d'anhydride vanadique ('), et l'anhydride phosphorique; puis il est soumis à des distillations fractionnées répétées; on parvient à éliminer ainsi les diverses impuretés qui pourraient être présentes (hydrogène, air, propylène, ammoniaque, propylamine, hexane, iodure de propyle normal et vapeur d'eau).

b. La méthode de Frankland et Kolbe, modifié par Stahrfoss (2):  $C^3H^7CN + 2Na = CN.Na + CN.CHNa.C^2H^5 + C^3H^8$ .

Cette seconde méthode fournit directement un gaz déjà très pur qui ne doit plus être soumis qu'à quelques distillations fractionnées.

Poids du litre normal du propane gazeux. — La pureté et l'identité des échantillons de gaz préparés par les deux méthodes ont été constatées par la concordance de leur densité à l'état gazeux. Le poids du litre normal a été déterminé par la méthode du ballon, avec remplissage simultané de trois récipients; les pressions de fermeture des ballons étaient voisines de 760mm, ce qui dispense de toute correction de compressibilité; les sept séries de mesures ont été effectuées selon les méthodes en usage au Laboratoire de Chimie physique de l'Université de Genève, avec de petites variantes qui seront décrites dans un Mémoire détaillé. En voici les résultats, toutes corrections faites:

a. — Gaz préparé par la méthode de Lebeau.

	Cap	acité des ballo	ns.	:		
Numéros de la série.	564ml, 88.	455 <sup>ml</sup> , 77.	351 <sup>m1</sup> ,91.	Moyenne de la série.		
1	2,02021	2,01928	2,01744	2,01898		
2	(2,02287)	2,01807	2,01970	2,01888		
<b>3.</b>	2,02070	2,01940	(2,02258)	2,02005		
4	2,01864	2,02110	2,02125	2,02033		
Moyenne par ballon.	2,01978	2,01946	2,01950	2,01952		
b. — Gaz préparé par la méthode de Frankland et Kolbe.						
5	2,01809	(2,01580)	2,02127	2,01968		
$6.\dots$	2,01807	2,02161	2,01947	2,01972		
7	2,01928	2,01933	(2,02352).	2,01930		
Moyenne par ballon.	2,01848	2,02047	2,02037	2,01959		

<sup>(1)</sup> Sur ce réactif d'absorption du propylène, voir F. Lebeau et A. Damiens, Bull. Soc. chimique de France, 4° série, t. XIII, 1913, p. 561.

<sup>(2)</sup> Journal de Chimie physique, t. X, 1912, p. 497.

Si l'on élimine les quatre valeurs placées entre parenthèses qui dévient notablement des autres, l'ensemble des mesures fournit comme valeur moyenne du poids du litre normal:

- a. Pour les dix mesures faites avec le gaz préparé par la première méthode: 2,01952.
- b. Pour les sept mesures faites avec le gaz préparé par la seconde méthode: 2,01959.

Moyenne générale des deux séries: 2,01956.

Moyenne générale des dix-sept observations: 2,01955.

La concordance des valeurs individuelles est moins bonne ici que pour d'autres gaz étudiés à Genève, puisque les écarts atteignent l'ordre du  $\frac{1}{1000}$ ; mais elle est du même ordre que celle obtenue par MM. Baume et Perrot, au cours de leur étude des densités du méthane et de l'éthane; pour le premier, l'écart maximum autour de la moyenne est de  $\frac{1}{1000}$ ; pour le second, de  $\frac{1}{2000}$ .

Dans le cas des hydrocarbures satures de la série grasse, il paraît donc intervenir une cause d'erreur particulière à ces gaz, peut-être leur grande solubilité dans la graisse des robinets. Néanmoins, les moyennes des deux séries sont très concordantes, et l'on peut adopter comme poids du litre normal de propane la valeur: 2,0196.

L'étude d'autres constantes du propane pur est commencée au laboratoire de M. le professeur Ph.-A. Guye.

PHYSICO-CHIMIE. — Mesure absolue de coefficients d'adsorption. Note de M. J. BANCELIN, présentée par M. J. Violle.

Les expérimentateurs, qui ont étudié l'adsorption d'un corps dissous par un solide, ont en général employé, comme corps adsorbants des précipités, du charbon, de l'amidon, bref des corps spongieux de surface grande mais inconnue. La nature physique de ces corps étant d'ailleurs souvent mal connue, il n'est pas certain qu'on ait uniquement affaire dans ces expériences à un phénomène d'adsorption par la surface du corps. Les expériences pour être comparatives doivent être faites sur diverses portions d'un même précipité. Les nombres trouvés ne peuvent pas être rapportés à l'unité d'aire de la súbstance adsorbante.

J'ai pensé qu'il était intéressant de faire des expériences d'adsorption sur des surfaces parfaitement définies, de grandeur connue et chimiquement

inaltérables. Le solide choisi a été le verre; il a été employé en général sous forme de lames. J'ai commencé par étudier l'adsorption de matières colorantes.

Un volume mesuré de solution de matière colorante de concentration connue était mis en contact avec des lames de verre. La solution devenait alors moins concentrée et un dosage au colorimètre permet de connaître la quantité de matière adsorbée. L'aire des lames étant connue, on obtient ainsi la quantité de matière adsorbée par centimètre carré.

Comme contrôle de cette expérience, j'ai mesuré directement la quantité de matière adsorbée par les lames.

Des lamelles d'épaisseur connue, préalablement lavées dans la solution, sont empilées au sein même de la solution dans le godet du colorimètre. Une comparaison, faite avec une solution de titre connu, fait connaître la quantité de matière colorante traversée par le rayon lumineux, donc la quantité de matière déposée sur les lames. La concordance entre les nombres trouvés par les deux méthodes a été excellente.

L'expérience a été répétée avec des solutions de concentrations diverses; les résultats sont les suivants :

Un grand nombre de matières colorantes ont donné des résultats analogues; quelques-unes cependant n'ont présenté aucune adsorption appréciable.

Des expériences ont été faites avec des grains microscopiques de grandeur connue, de gomme gutte, préparés par la méthode de centrifugation indiquée par M. Perrin. Les valeurs de l'adsorption sont du même ordre de grandeur.

La nature des solutions de matière colorante étant sujette à discussion, j'ai opéré ensuite sur des solutions de chlorure de sodium. Les dosages étaient effectués avec un néphélomètre, construit suivant les indications de Richards. La quantité de chlorure de sodium adsorbé par une surface de verre est de 14.10-8 g par centimètre carré lorsque la concentration de la solution est de 5<sup>mg</sup>, 85 par litre ( 1000 normale). La même expérience répétée avec d'autres sols a donné des résultats analogues.

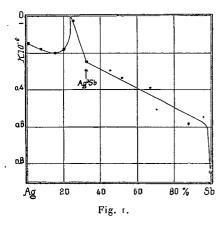
Des expériences en voie d'exécution sont poursuivies avec des bulles d'air et des gouttes de mercure dans le but de vérifier une formule de Gibbs, encore douteuse malgré les expériences déjà faites dans ce but par divers expérimentateurs.

CHIMIE PHYSIQUE. — Susceptibilité magnétique de quelques alliages faiblement magnétiques. Note (¹) de M. Eugène-Louis Dupuy, présentée par M. Henry Le Chatelier.

Nous avons étudié la variation de la susceptibilité magnétique d'alliages de métaux faiblement magnétiques en fonction de leur composition et de leur structure. Peu de recherches analogues ont été effectuées jusqu'ici. Citons seulement les travaux de MM. Weiss, Honda et Sone, Guesotto et Binghinetto, Leroux.

Les mesures ont été effectuées suivant la méthode de Faraday. L'échantillon, suspendu à un pendule de translation, était placé entre les pôles d'un fort électro-aimant, la compensation de l'action exercée par le champ étant obtenue au moyen d'un dispositif électromagnétique analogue à celui décrit par P. Weiss et Foëx (²).

RÉSULTATS OBTENUS. — 1º Système antimoine-argent (fig. 1). — Les matières premières utilisées furent de l'argent provenant de la réduction du chlorure et de l'antimoine purifié par plusieurs précipitations à l'état d'oxychlorure et réduction par le charbon.



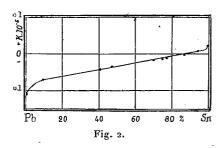
Le diagramme obtenu présente trois points anguleux correspondant respectivement au composé défini Ag<sup>3</sup>Sb et aux deux solutions solides saturées de ce composé dans l'argent et dans l'antimoine. Cette dernière solution, à peine indiquée par Petrenko (3) sur son diagramme thermique, est mise ici nettement en évidence.

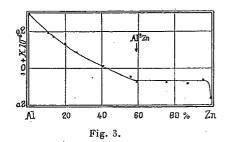
<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 9 mars 1914.

<sup>(2)</sup> Journal de Physique, t. I, 1911, p. 284.

<sup>(3)</sup> Zeit. für anorg. Ch., t. L, 1906, p. 140.

2º Système plomb-étain (fig. 2). — Les résultats que nous avons obtenus sont sensiblement analogues à ceux que viennent de publier Honda et Sone (¹). La solution solide d'étain dans le plomb est bien indiquée. Notre diagramme paraît de plus montrer l'existence d'une très faible solubilité du plomb dans l'étain.





3° Système zinc-aluminium (fig. 3). — L'étude métallographique de ces alliages a été effectuée par Rosenhain et Archbutt (°). Elle indique l'existence d'un composé défini Al³Zn partiellement dissocié, et de deux solutions de ce composé avec le zinc et l'aluminium. Le diagramme magnétique montre la limite de la solution du côté du zinc. Le composé est indiqué par une légère brisure, mais la limite de la solution dans l'aluminium est moins nettement mise en évidence, probablement par suite de cette dissociation.

Conclusions. — Ces résultats montrent que, conformément à ce qu'on pouvait prévoir, la susceptibilité varie linéairement lorsqu'il y a simple mélange de deux constituants, les composés définis se comportant comme des corps ayant une susceptibilité propre; cette variation se produit suivant une courbe quelconque lorsqu'il y a solution solide. Cette méthode peut donc prendre place à côté de celles plus anciennes basées sur les propriétés thermiques, électriques, etc., utilisées pour nous renseigner sur la structure des alliages.

CHIMIE MINÉRALE. — Métaphosphates ferreux et chromeux. Note de M. A. Colani, présentée par M. A. Haller.

Le métaphosphate ferreux n'a été, jusqu'ici, préparé que par voie humide; Lüdert (') l'a obtenu à l'état de précipité gélatineux impur auquel il attribue la formule d'un hexamétaphosphate Fe³P6O¹8. Il ne semble

<sup>(1)</sup> Rep. Tôhoku Imp. Univ., t. II, 1913, p. 1.

<sup>(2)</sup> Journal Inst. of Metals, 1911.

<sup>(3)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chemie, t. V, 1894, p. 37.

pas que le métaphosphate chromeux ait fait l'objet d'une recherche quelconque. J'ai obtenu très facilement le métaphosphate ferreux par la méthode d'Hautefeuille et Margottet, j'ai complètement échoué dans la préparation du métaphosphate chromeux.

Métaphosphate ferreux. — Dans un creuset de Rose, en or, en opérant dans le gaz carbonique, je fais agir l'acide métaphosphorique fondu soit sur le fer métallique (¹) soit sur un de ses composés au minimum, tel que le chlorure ou l'oxalate; on ne doit en aucun cas employer le sulfate ferreux ou le sel de Mohr, l'acide sulfurique agissant ici comme oxydant pour donner du métaphosphate ferrique. On opère absolument comme il a été indiqué (²) pour le métaphosphate de molybdène.

On peut éviter toute espèce de mousse, toujours très abondante dans ces préparations, en prenant comme sel ferreux le phosphate obtenu ainsi qu'il suit: on précipite un sel ferreux par le phosphate de soude, on lave et l'on sèche à l'air sans précaution, puis on réduit par l'hydrogène le phosphate bleu en chauffant au rouge très sombre jusqu'à teinte uniformément blanche. Les meilleures proportions à employer sont environ 4 parties d'acide méta pour 1 de phosphate. Dans toutes ces préparations, si l'on emploie trop peu d'acide phosphorique et surtout si l'on chauffe trop fort, on n'obtient que des verres pratiquement insolubles dans l'eau et les acides. Avec trop d'acide on peut n'obtenir que des produits solubles dans l'eau. La température finale n'a pas besoin d'être très élevée, car on peut à la rigueur opérer dans une cornue en verre vert, ce qui donne du reste un produit très impur.

Le métaphosphate ferreux (PO³)² Fe (³) se présente sous forme d'une poudre blanche, très légèrement verdâtre en grande masse, toujours mal cristallisée, agissant sur la lumière polarisée. Il est insoluble dans les acides chlorhydrique et azotique, même concentrés et chauds. L'acide sulfurique l'attaque très facilement au-dessous de sa température d'ébullition avec dégagement d'anhydride sulfureux.

Métaphosphate chromeux. — Tous mes essais pour préparer ce corps ont abouti à l'obtention du métaphosphate chromique (PO³)³ Cr d'Hautefeuille et Margottet. Le phosphate chromeux obtenu, soit avec le chrome métallique, soit avec le chlorure chromeux, est en effet oxydé par l'eau de l'acide métaphosphorique avec dégagement d'hydrogène, et ce d'autant plus facilement que la température est plus haute : 5<sup>g</sup> de CrCl² et 25<sup>g</sup> de PO³ H ont dégagé 12<sup>em²</sup> de H en 24 heures à 50° et 72<sup>em³</sup> à 100°; à 350°, le dégagement

<sup>(1)</sup> Avec Fe comme avec Cr l'attaque est beaucoup plus facile en employant l'acide ortho qu'on déshydrate ensuite dans le creuset de Rose.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, t. 158, 1914, p. 499.

<sup>(3)</sup> Calculé:  $P^2O^5$  pour 100 = 66,3; FeO = 33,5. Trouvé:  $P^2O^5 = 66,4$ ; FeO = 33,7.

d'hydrogène est très rapide. Cette propriété bien connue des sels chromeux rend improbable l'obtention d'un métaphosphate chromeux anhydre.

BOTANIQUE. — Sur les relations des principaux genres de Mimusopées entre eux et avec les Sidéroxylées. Note de M. MARCEL DUBARD, présentée par M. Gaston Bonnier.

Nous avons montré précédemment le parallélisme frappant qui existe entre les Mimusopées et les Sidéroxylées, et nous en avons déduit une classification rationnelle du premier de ces groupes, après avoir comparé la valeur des caractères qu'y fournissent la fleur, le fruit et la graine.

Comment, en nous servant de ces résultats, pouvons-nous concevoir les subdivisions génériques des Mimusopées? Le premier fait qui doit fixer notre attention c'est que, dans l'ancien genre Mimusops L., on a fait rentrer jusqu'à présent des types aussi différents que ceux qui peuplent les genres les plus éloignés de Sidéroxylées, sans tenir compte des caractères fournis par la nature et la disposition des ovules, par la graine et par la caractéristique du type floral.

Il fallait donc démembrer le genre Mimusops, et nous y sommes arrivé en nous laissant guider par la similitude des caractères dominants à la fois chez ces plantes et chez les Sidéroxylées. Nous nous sommes tout d'abord demandé si ces deux groupes n'auraient point quelque souche commune que la convergence des formes mettrait suffisamment en évidence; pour élaborer une classification parallèle, il était en effet logique de rechercher d'abord les points de contact; par des comparaisons minutieuses, nous avons pu en découvrir deux, qui nous semblent peu discutables.

Le premier est réprésenté du côté des Sidéroxylées par l'Achras Sapota L., du côté des Mimusopées par les Mimusops Grisebachii et Sideroxylon de Pierre, toutes formes originaires des Antilles. De part et d'autre, c'est la même organisation florale, traduite par la formule :  $3S+3S'+(6P+6\varepsilon_{s+s'}+6E_p)+n$  C, le nombre des carpelles étant assez élevé et le plus souvent de 12, c'est une anatropie peu accentuée de l'ovule se traduisant par l'allongement latéral de la cicatrice séminale, sur plus de la moitié de la hauteur de la graine, c'est enfin la présence connexe d'un albumen abondant et d'une caudicule saillante à l'embryon. Certainement, si les Mimusops précités ne présentaient point d'appendices dorsaux à leurs pétales, nul n'aurait hésité à en faire des Achras. Cette organisation étant aussi éloignée que possible de celle des Mimusops à fleurs tétramères, à ovules complètement anatropes, à graines portant une cicatrice basilaire, restreinte comme chez les Sideroxylon, il n'y avait pas à hésiter à faire des M. Grisebachii et Sideroxylon la base d'un genre indépendant

(Manilkara), puisque Linné lui-même avait séparé dès l'origine les Achras des Sideroxylon.

Nous avons été conduit par la suite à élargir un peu ce nouveau genre, en n'attachant que peu d'importance au nombre des carpelles essentiellement variable dans la famille des Sapotacées. Notre genre *Manilkara* a englobé ainsi un groupe nombreux d'espèces correspondant à une très large répartition géographique (Antilles, côte Est de l'Amérique du Sud, Asie méridionale, Malaisie, Australie, côtes occidentale et orientale d'Afrique, Madagascar, etc.). Par conséquent, au point de vue de leur extension, les *Manilkara* correspondent non seulement aux *Achras*, mais encore aux genres voisins: *Planchonella* (indo-malais et australien) et *Micropholis* (américain).

A côté du genre Manilkara est venu se placer le Muriea qui en diffère seulement par la fertilité de toutes ses étamines; on n'y compte actuellement que deux espèces et il est intéressant de remarquer que leur origine géographique, Antilles pour l'une. Natal pour l'autre, peut se mettre en regard de celle de deux groupes importants de formes de Manilkara.

Le second point de contact se trouve en Afrique et correspond du côté des Mimu-sops au M. Kirkii Bail.; si nous comparons cette espèce au  $Butyrospermum\ Parkii$  parmi les Sidéroxylées, nous sommes frappé de trouver, de part et d'autre, la même formule florale :  $4S+4S'+(8P+8\varepsilon_{s+s'}+8E_p)+8C$ , le même fruit, généralement monosperme, renfermant une graine à cicatrice large, allongée d'un pôle à l'autre, dépourvue d'albumen et renfermant un embryon à cotylédons épais et à caudicule punctiforme. Malgré l'analogie du type floral, le M. Kirkii est encore bien éloigné des vrais Mimusops par les caractères de l'ovule et de la graine; aussi en avons-nous fait le type d'un genre spécial (Vitellariopsis), formant une transition naturelle vers l'ensemble des Lucumées à caudicule courte et particulièrement vers les types tétramères (Pouteria, Labatia). A côté du Vitellariopsis se range le genre Northea des Seychelles, caractérisé par ses fleurs trimères, ses appendices pétalaires très réduits et formant une transition naturelle aux Lucuma, par l'intermédiaire des Bakeriella, groupe entièrement africain.

Entre les *Manilkara* et les *Vitellariopsis*, l'enchaînement se fait par toute une série de formes africaines qui peuvent constituer plusieurs genres autonomes.

Dans ces conditions, l'ancien genre Minusops diminué de toutes les formes à ovule atrope ou de faible anatropie, s'est trouvé considérablement réduit et cesse d'être représenté en Amérique; mais il se trouve alors bien défini par ses ovules anatropes insérés vers la base des loges et par sa graine à cicatrice basilaire, et largement pourvue d'albumen.

Afin de n'y faire rentrer que des espèces du type floral constant, nous avons encore dû en séparer secondairement un genre Labramia, contenant des formes trimères de Madagascar. Quant à l'ancien genre Labourdonnaisia, en raison de la variabilité déconcertante de sa fleur, il a dû conserver son indépendance, quoique les affinités trahies par sa graine soient très étroites avec les Mimusops.

En résumé: 1° En nous basant sur le parallélisme étroit des Mimusopées et des Sidéroxylées, nous avons mis en lumière l'hétérogénéité de l'ancien

genre Mimusops et nous l'avons démembré en une série de genres homologues de certains genres de Sidéroxylées.

2º L'étude morphologique des espèces et la comparaison de leur distribution géographique nous ont permis d'en mieux concevoir les affinités et l'enchaînement, soit dans un même groupe, soit d'un groupe à l'autre.

3º Nous avons été conduit à concevoir l'hypothèse de deux souches communes aux Sidéroxylées et aux Mimusopées, l'une américaine, l'autre africaine.

BOTANIQUE. — Sur le chondriome des Basidiomycètes. Note de M. J. BEAUVERIE, présentée par M. Gaston Bonnier.

Il doit être particulièrement important, dans l'étude de l'action d'un parasite, tel qu'un Champignon, sur son hôte, de rechercher l'influence qu'exerce ce parasite sur l'évolution des mitochondries, puisque celles-ci sont vraisemblablement à l'origine de l'élaboration de la plupart des sécrétions. C'est ainsi que nous avons été amenés, au cours de recherches sur les rouilles, à mettre en œuvre les méthodes mitochondriales, et nous voulons simplement mentionner aujourd'hui l'observation que nous avons été entraînés à faire des caractères du chondriome de deux Basidiomycètes. Ces observations sont assez rares pour qu'il y ait intérêt à les publier (†).

Chez Puccinia malvacearum, le parasite si répandu des rouilles, nous avons constaté l'existence d'un chondriome dans les divers éléments: stroma sous-hyménial et intercellulaire et cellules mères des probasides, mais il ne nous a pas été possible de voir ce qui existe dans les probasides adultes. Nous avons donné les caractères de ce chondriome dans une Note récente (²) et suivi l'élaboration des corpuscules métachromatiques aux dépens de mito-chondries proprement dites (ces corpuscules y sont particulièrement abondants et faciles à reconnaître), enfin nous avons cru pouvoir conclure de ce qui se passe, non seulement chez les Champignons, mais encore dans les

<sup>(1)</sup> On sait que Guilliermond, qui a mis en évidence, pour la première fois, l'existence du chondriome chez les Champignons, a démontré que les corpuscules métachromatiques sont les produits de l'activité des mitochondries. Ce savant a, en même temps, figuré et signalé d'une manière très brève, l'existence d'un chondriome dans divers Basidiomycètes et indiqué son rôle dans la sécrétion des corpuscules métachromatiques. Voir notamment, Comptes rendus, 9 juin 1913, et Anatomischer Anzeiger, t. XLIV, 1913, p. 337-342.

<sup>(2)</sup> Soc. de Biologie, réunion de Nancy, 17 février 1914.

gemmules des Graminées, qu'il ne paraît pas y avoir de relation nécessaire entre la forme primitive des chondriosomes et la nature des produits qu'ils élaborent. La forme des éléments qui renferment le chondriome paraît, par contre, avoir une relation avec l'allure générale de celui-ci.

La difficulté de l'observation du chondriome de la probaside adulte, difficulté qui tient à la nature de la membrane, nous a incité à faire des préparations d'un Hyménomycète à consistance molle, et nous avons choisi le Champignon de couche (*Psalliota campestris*) que l'on a toujours sous la main. La netteté des résultats nous a décidé à publier un dessin qui montrera que les champignons possèdent un chondriome aussi riche que les gemmules des Graminées, par exemple, qui constituent cependant des exemples si remarquables.

Les matériaux consistent en lames hyméniales traitées par la méthode de Regaud et débitées en coupes en séries de 2<sup>µ</sup> d'épaisseur.

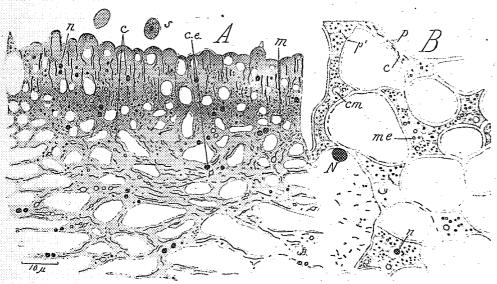
Les caractères les plus frappants consistent dans la présence de longs chondriocontes dans les basides, la richesse en mitochondries proprement dites de la partie inférieure de l'hyménium et de la zone sous-hyméniale et enfin, dans l'existence, dans le pseudo-parenchyme de la zone sous-hyméniale, de nombreux chondriocontes très longs et flexueux disposés dans le sens de la longueur des éléments. On retrouve, dans les spores, des chondriosomes de forme courte et particulièrement localisés autour du noyau.

On observe dans les diverses régions, mais cela est particulièrement frappant dans le pseudo-parenchyme, de nombreux chondriocontes en voie d'élaboration. Ces derniers présentent absolument les caractères décrits par Guilliermond, notamment dans les asques de *Peziza*, mais il y a ici une différence de localisation. Les chondriocontes se renflent en un point ou quelquefois plusieurs, circonscrivant des vésicules non colorés; la vésicule adulte n'a plus de trace d'écorce mitochondriale, ni de filament.

On remarquera la différence suivante entre le *Psalliota* et le *Puccinia*: tandis que dans le premier on trouve, à l'état prédominant, des chondriocontes actifs, dans le dernier, l'élaboration se fait par des mitochondries proprement dites. Lewitsky a décrit des faits analogues chez un autre Champignon parasite: l'*Albugo Bliti*; est-ce là un caractère qu'imprime le parasitisme à l'appareil végétatif du Champignon? Il serait prématuré de l'affirmer.

Des coupes d'échantillons fixés par l'alcool permettent de reconnaître l'existence de très nombreux corpuscules métachromatiques particulièrement abondants dans la couche sous-hyméniale. Il y en a aussi dans le

pseudo-parenchyme de la lame, mais ils y sont peu abondants et sont volumineux, encore qu'on puisse les y trouver parfois aussi à l'état de fine poussière. Il y a donc bien concordance entre la localisation des corpuscules métachromatiques et celle des divers chondriosomes; ce que l'on sait déjà de la dépendance de ceux-là, par rapport à ceux-ci, autorise à



Légende: A, coupe transversale dans une lame hyméniale de Psalliota campestris (Champignon de couche); n, noyau; m, mitochondrie; c, chondrioconte; c. e., chondrioconte en voie d'élaboration; s, une spore (nota: les parois sont à peu près invisibles). — B, portion de stroma intercellulaire de Puccinia malvacearum: p, paroi d'une cellule de l'hôte; p', paroi du mycélium; me, mitochondrie en voie d'élaboration; cm, corpuscule métachromatique (le reste comme ci-dessus).

admettre qu'un certain nombre des chondriosomes élaborent les corpuscules métachromatiques, dans le cas du *Psalliota* que nous décrivons ici.

Les faits observés chez le *Psalliota* confirment la conclusion que nous avions déjà formulée, à savoir : il n'y a pas de relation entre la forme des chondriosomes et la nature des produits élaborés, mais il paraît exister une relation entre cette forme et celle des éléments au sein desquels ils se trouvent.

Nous avons tenu à signaler ce remarquable chondriome d'un Champignon, qu'il est si facile de se procurer, et qui pourrait constituer un exemple classique. ANTHROPOLOGIE. — Les lois de la croissance physique pendant l'enfance et l'adolescence. Note de M. G. Kimpflin, présentée par M. Edmond Perrier.

Le développement physique des enfants du premier âge a fait l'objet de nombreuses études; mais, touchant l'âge scolaire, la documentation sur le sujet est moins abondante. Ceci nous incite à rapporter les résultats des observations anthropométriques relevées depuis 10 ans au collège de Normandie.

Le document que nous présentons ici se fonde sur l'observation des mêmes sujets, suivis pendant toute la durée de leur temps scolaire. Ceci le différencie des travaux similaires, où l'on a généralement réuni des mensurations se rapportant à des sujets différents de même âge.

Il tire, en outre, son intérêt, du fait que les observations ont porté sur des enfants élevés suivant une méthode nouvelle d'éducation dans laquelle on se préoccupe de placer les élèves dans les meilleures conditions d'hygiène, en même temps qu'ils sont entraînés à une culture physique méthodique et raisonnée.

Nos résultats peuvent donc fournir une indication sur les améliorations de la race qu'on est en droit d'escompter de l'emploi généralisé d'une méthode dans laquelle une large place est faite à la formation physique.

Nos investigations ont porté sur 200 enfants ou jeunes gens de 11 à 16 ans, dont la taille (hauteur du vertex debout), le poids, la circonférence souspectorale au repos et en inspiration forcée, sont notés six fois par an.

Pour chaque âge, d'année en année, nous avons établi la valeur moyenne de la taille exprimée en centimètres, du poids exprimé en kilogrammes et du périmètre thoracique donné par la demi-somme des deux mesures en inspiration forcée et au repos.

Toutes ces moyennes se trouvent réunies dans le Tableau suivant :

Valeurs moyennes de la taille, du poids et du périmètre thoracique.

Age.	Taille.	Poids.	$\frac{\mathrm{G}_i + \mathrm{G}_c}{2}$ .
11 ans	145	35,8	$6_{7}, 8$
12 »	145 147,6	38,1	$\frac{67,8}{68,9}$
13 »	153,5	42,6	73,9
14 »	163,4	49,5	78,8 83
ι5 »	165,7	49,5 54	83
16 »	167,4	57, r	83,8

L'examen de ce Tableau révèle que le rythme de la croissance se divise en deux parties: celle qui s'étend de 11 à 14 ans, pendant laquelle, le développement en longueur l'emporte, et celle qui va de 14 à 16 ans, où l'augmentation de poids domine. C'est donc aux environs de l'âge prépubertaire que le rythme se modifie.

Il est remarquable aussi que tous nos chiffres se trouvent supérieurs à ceux qui ont été publiés par divers auteurs (Quételet, Variot et Chaumet, Marage, Godin, Mayet). Ceci doit être attribué aux conditions spéciales signalées plus haut.

Nous avons recherché ensuite quelles relations peuvent exister entre les nombres ainsi établis et nous avons été amené à exprimer le rapport du poids (converti en grammes) à la taille, le rapport du poids au périmètre thoracique, celui de la taille au périmètre thoracique et enfin le rapport du poids au produit de la taille par le périmètre thoracique. Tous ces rapports se trouvent consignés dans le Tableau suivant:

P = poids: T = taille; C = périmètre thoracique.

Age.	$\frac{P}{T}$ .	$\frac{\mathbf{P}}{\mathbf{C}}$ .	$\frac{P}{T \times C}$ .	$\frac{\mathbf{T}}{C}$ .
1180.		u	1 > 0	u
II ans	246,9	528	$^{3,6}$	· 2, I
12 »	258,1	551,5	$3,_{7}$	2,1
13 »	276,4	589	3,8	2,1
14 »	302,3	628,1	3,8	2
15 »	325,8	650,6	3,9	2
16 »	. 341,6	681,4	4	. 2

Si maintenant on examine la variation de chacun de ces rapports en fonction de l'âge, on constate que le rapport du poids à la taille varie comme les nombres

soit sensiblement comme

Le rapport du poids au périmètre thoracique varie comme

soit sensiblement comme

Le rapport de la taille au périmètre thoracique est constant et égal à 2. Enfin le rapport du poids au produit de la taille par le périmètre thoracique oscille entre 3,6 et 4.

Telles sont les relations simples qui s'établissent, au cours de la croissance, entre la taille, le poids et la circonférence thoracique; il est permis de penser qu'elles expriment, au moins dans une certaine mesure, les lois d'un développement en bonnes proportions.

PHYSIOLOGIE GÉNÉRALE. — Changement d'excitabilité des nerfs conditionné par une altération de leur gaine de myéline. Note de MM. L. et M. LAPICQUE et R. LEGENDRE, présentée par M. Henneguy.

Nous avons observé, sous l'influence d'agents très divers, une modification particulière des fibres nerveuses qui présentent parallèlement à ce changement structural un changement systématique de leur excitabilité.

Nous examinons les fibres nerveuses à l'état vivant, sans aucune lésion du nerf, sur l'un des nerfs longs et grêles de la jambe de la Grenouille, notamment le péronier. Toute la jambe est enlevée entre deux sections transversales proches des articulations, sauf le nerf préalablement disséqué; la préparation étant allongée sur une lame porte-objet, le nerf baigné d'une goutte d'eau physiologique est recouvert d'une lamelle spéciale évitant la compression (Legendre). En regardant la partie supérieure du nerf à un fort grossissement, on voit très distinctement un certain nombre de fibres. Dans les fibres normales, le cylindraxe semble un ruban homogène et transparent, et la myéline en coupe optique forme un liséré assez mince, bien limité en dehors, moins bien limité du côté du cylindraxe sur l'aspect duquel il tranche faiblement (1). Nous faisons passer entre lame et lamelle de l'eau physiologique contenant la substance agissante et nous observons s'il y a changement dans l'aspect des fibres.

D'autre part, nous faisons agir la même solution sur le nerf d'une patte galvanos-copique et nous mesurons de 5 en 5 minutes l'excitabilité électrique (décharges de condensateur, nerf shunté, électrodes impolarisables); le voltage liminaire pour une capacité pratiquement infinie mesure la *rhéobase*, la capacité dont la décharge est liminaire pour un voltage double de celui-là mesure la *chronaxie*.

<sup>(1)</sup> Si sommaire que soit cette description, on voit que la fibre nerveuse s'écarte beaucoup des schémas classiques; les faits que nous allons indiquer sont de leur côté difficilement conciliables avec les structures généralement admises pour cette fibre. Nous rapportons ce que nous voyons dans des conditions aussi simples que possible et faciles à reproduire, sans entrer ici dans une discussion qui ferait ressortir l'action profondément perturbatrice des techniques de fixation.

Nous décrivons à titre d'exemple le phénomène tel qu'il se déroule sous l'action ménagée du chloroforme (bain composé de : eau physiologique, 9<sup>vol</sup>; eau saturée de chloroforme, 1<sup>vol</sup>).

Du côté fonctionnel, on voit le voltage rhéobasique, normalement compris entre 0,1 et 0,2 volt, monter graduellement à 1 volt et davantage; en même temps la chronaxie (exprimée en centièmes de microfarad) descend de 7 ou 8, valeur normale, à 3 ou même 2,5. Le nerf étant lavé abondamment dans l'eau physiologique, l'excitabilité repasse lentement par la modification inverse, sans revenir pourtant jusqu'à la valeur primitive de ses paramètres.

Du côté morphologique, la coupe optique de la myéline présente dans le même temps les modifications suivantes: d'abord elle se gonfle un peu en devenant plus réfringente; la démarcation de ses deux bords s'accentue; elle paraît brillante et saillante comme une baguette de verre; ensuite elle se gonfle davantage et, redevenue moins réfringente, empiète notablement sur la largeur primitive du cylindraxe; sa démarcation de ce côté devient sinueuse, puis elle pousse des bosselures qui pointent tout à coup ici ou là, s'accroissent à vue d'œil au travers du cylindraxe, puis s'immobilisent. Ces excroissances sont surtout marquées aux environs des étranglements de Ranvier, où elles forment d'une façon précise des digitations remarquables. En faisant circuler de l'eau physiologique pure autour de la préparation, on voit ces modifications rétrocéder peu à peu; les bosselures rentrent plus ou moins complètement dans la paroi myélinique qui se rétracte et redevient brillante; parfois ces bosselures se pédiculisent, se coupent et restent dans le milieu du cylindraxe sous forme d'une petite boule.

Si l'on fait agir une solution chloroformique deux fois plus concentrée, le gonflement de la myéline s'exagère, sa réfringence diminue encore; les bosselures s'accroissent jusqu'à traverser complètement et couper le cylindraxe. Au même degré d'intoxication, l'expérience physiologique montre que le nerf est devenu inexcitable.

L'éther donne une série toute semblable de phénomènes, se déroulant avec une rapidité beaucoup plus grande. Une substance d'un tout autre ordre produit exactement les mêmes altérations fonctionnelles et organiques, c'est la cocaine. La description ci-dessus est entièrement valable pour des solutions de chlorhydrate de cocaine à 1, 2 et 3 pour 1000, cette dernière supprimant l'excitabilité en même temps qu'elle provoque l'interruption du cylindraxe par le gonflement de la myéline.

Le sulfate de strychnine au titre de 1 pour 100, comme au titre de 1 pour 1000,

amène en quelques minutes une diminution de la chronaxie à la moitié environ de sa valeur normale et le changement d'excitabilité ne progresse plus avec le temps. Au microscope, on voit se produire le premier stade de l'altération (qu'on peut appeler l'état vitreux de la myéline) et cette apparence reste stable.

L'oxalate de sodium et généralement les sels qui précipitent le calcium, ajoutés à une solution décinormale de NaCl dans la proportion de un ou plusieurs centièmes d'équivalent, amènent rapidement la chronaxie aux deux tiers de sa valeur normale et l'y maintiennent. Ces mêmes solutions produisent et maintiennent l'état vitreux de la myéline.

Nous avons employé un curare qui ne modifie en rien l'excitabilité nerveuse. Même en solution au 1 100, ce curare ne produit aucune modification visible de l'état des fibres nerveuses.

Le chlorhydrate de solanine, qui en solution à  $\frac{3}{1000}$  supprime l'excitabilité nerveuse, ne modifie la chronaxie à aucune dose ni à aucun stade.

La solution à  $\frac{3}{1000}$  ne change rien à l'aspect de la myéline. Peut-être y a-t-il diminution de la transparence du cylindraxe.

Le chlorhydrate de morphine nous avait paru d'abord ne pas agir sur l'excitabilité du nerf, même en solution à  $\frac{1}{100}$ . Au microscope nous avons vu se produire un instant l'état vitreux qui bientôt disparaît pour revenir à l'apparence normale. Reprenant alors les mesures d'excitabilité, nous avons constaté un stade fugace où la chronaxie est légèrement abaissée.

Enfin, les Grenouilles, qui ont vécu un certain temps dans de l'eau très froide, présentent, sans intervention d'aucun poison, un état vitreux très accusé de la myéline; elles présentent aussi une chronaxie très petite, à peine le tiers de la normale. C'est même cette excitabilité anormale, rencontrée après la période de froid de cet hiver, qui a appelé notre attention et nous a mis sur la piste du phénomène exposé dans la présente Note.

MORPHOLOGIE. — Les caractéristiques des oiseaux marins. Note de M. A. Magnan, présentée par M. Edmond Perrier.

Depuis 5 ans, j'ai rassemblé un nombre considérable de documents constitués par des mesures portant sur plus de 250 oiseaux, afin de poursuivre des études aussi complètes que possible sur les dimensions des diverses parties de l'oiseau dans les rapports que ces parties ont avec le vol.

J'apportais ainsi ma contribution à une étude déjà enrichie par les travaux de Hartings, Mouillard, Marey, Mullenhoff, Ch. Richet, etc.

J'ai déjà publié une série de Notes (¹) conçues dans un esprit nouveau sur les diverses caractéristiques des oiseaux, mettant en relief les variations de la surface alaire, de l'envergure, de la largeur de l'aile, de la longueur de la queue, etc., suivant le mode de vol utilisé par l'oiseau.

J'ai enfin montré que les espèces constituant chaque groupe d'oiseaux, caractérisé par un genre de vol identique, possédaient des dimensions relatives très voisines, alors que ces caractéristiques variaient de façon considérable lorsqu'on s'adressait à des groupes différents.

Ces faits s'appliquent de façon aussi rigoureuse aux oiseaux marins (palmipèdes marins). En condensant les diverses données numériques qui se rapportent aux espèces de cette classe que j'ai pu étudier, j'ai trouvé les caractéristiques suivantes que je compare à titre documentaire à celles des oiseaux planeurs tels que les rapaces diurnes:

	Palmipedes marins.	Rapaces diurnes,
Rapport de la surface alaire en centimètres carrés à la sur-		
face du corps S $= \sqrt[3]{\overline{P^2}}\dots$	18,9	23,2
Rapport du poids des ailes au poids du corps	194,5	197
Rapport de l'envergure en centimètres à la longueur du		0,
corps $l = \sqrt[3]{P}$	14	13,3
Rapport de la la largeur de l'aile (au milieu) en centimètres		•
à la longueur $l=\sqrt[3]{P}$	1,7	2,6
Rapport de l'envergure à la largeur de l'aile	8	5,5
Rapport de la longueur de la queue en centimètres à la		•
longueur $l=\sqrt[3]{P}$	8,1	2,6
Rapport de la longueur totale du corps à la longueur	•	-,-
$l = \sqrt[3]{P}$	5,8	5,9

Quelle que soit l'espèce d'oiseau marin à laquelle on s'adresse, on trouve, pour les dimensions considérées, des chiffres voisins de ceux qui sont consignés ci-dessus et qui représentent la moyenne. Ces caractéristiques, si on les compare à celles des autres groupes d'oiseaux, permettent de formuler les lois suivantes, en délaissant à dessein, dans cette Note, la forme de l'oiseau:

Les palmipèdes marins possèdent, de tous les oiseaux, la plus grande envergure relative; ils possèdent presque aussi l'aile la plus étroite. Leur surface-

<sup>(1)</sup> Voir Bulletin du Muséum d'Histoire naturelle, 1912-1913-1914.

alaire est très grande, moins cependant que celle des rapaces. Leur queue est considérablement raccourcie. La longueur totale est à peu près la même que celle des rapaces, malgré le raccourcissement de la queue. Enfin le rapport de l'envergure à la largeur de l'aile est le plus grand.

Les oiseaux marins ont donc des caractéristiques très différentes de celles des autres groupes. Il semble que l'étroitesse de l'aile et le raccourcissement de la queue soient la conséquence d'une adaptation au vol dans les grands courants d'air puisque tous les oiseaux d'eau (canards, petits échassiers), qui volent dans des conditions identiques, ont aussi une aile étroite et une queue courte.

Je pense qu'il serait utile de faire le rapport à l'aéroplane des dimensions que je viens de signaler. En employant la formule dont j'ai donné l'explication dans une Note antérieure ('), j'ai trouvé, en imaginant que l'oiseau considéré pesait 400ks, ou, si l'on veut, en songeant qu'il s'agit d'un monoplan susceptible de voler comme un oiseau marin :

	Monoplan copiant				
•	un oiseau marin.	un rapace diurne.			
Surface alaire en mètres carrés	10,96	12,60			
Envergure en mètres	. 10,30	9,78			
Poids des ailes en kilogrammes	. 77,800	78,800			
Largeur de l'aile en mètres	. 1,25	1,69			
Longueur de la queue en mètres	. 1,32	1,91			
Longueur de l'appareil en mètres	4,260	4,34			

Ces chiffres sont susceptibles d'application directe en ce qui concerne les appareils en usage actuellement. En particulier, le raccourcissement du fuselage, dû à notre conception, est très réalisable. Le monoplan Ponnier, qui est la première application en même temps que la justification des données que j'avais fournies, en faisant le report à l'aéroplane des chiffres que j'avais trouvés chez les oiseaux, en est la preuve.

ZOOLOGIE. — Sur un nouveau Protiste du genre Dermocystidium parasite de la Truite. Note de M. Louis Légen, présentée par M. Edmond Perrier.

Les Truites (Trutta fario Lr.) de certains torrents des Alpes du Dauphiné, Drac, Romanche, Suze, montrent assez fréquemment, à la surface

<sup>(1)</sup> A. Magnan, Données pour la construction d'un monoplan idéal tirées des caractéristiques des Oiseaux (Comptes rendus, 9 juin 1913).

de leurs branchies, de petits kystes blancs remplis de spores rappelant tout à fait, par l'ensemble de leurs caractères, les productions parasitaires de la peau des Tritons (Molge marmoratus) décrits par Perez (1907) sous le nom de Dermocystidium pusula. Je ferai donc rentrer ce nouveau parasite de la Truite dans ce dernier genre en le distinguant, sous le nom de Dermocystidium branchialis n. sp., de l'espèce précédente dont il diffère par l'hôte, le siège, la taille du kyste et des spores.

Les kystes du *D. branchialis*, d'un diamètre variant de 200<sup>1</sup> à 500<sup>1</sup>, ne sont jamais nombreux sur les branchies. On en voit rarement plus d'une dizaine, et souvent beaucoup moins, sur chaque arc branchial. Ils sont d'abord situés sur les filaments branchiaux, le long des vaisseaux et, en grossissant, ils font saillie à la surface, soulevant l'épiderme, mais sans produire d'hyperplasie ni de troubles de compression. Finalement ils sont énucléés *in toto*, avec leur paroi propre, restent quelque temps retenus aux filaments branchiaux grâce au mucus, puis tombent dans l'eau. A ce moment qui correspond au terme de leur évolution, ils sont remplis d'innombrables spores sphériques caractérisées, comme chez *D. pusula*, par la présence d'un gros corps interne incolore, brillant et d'aspect homogène qui remplit presque toute leur cavité.

Ces spores, à peu près toutes d'égale grosseur, mesurent en moyenne  $7^{\mu}$  à  $8^{\mu}$ . Elles possèdent une paroi anhiste, transparente, renfermant un germe uninucléé dont la plus grande partie est occupée par le corps interne (sans doute corps de réserve comme le pense Pérez), lequel refoule à la périphérie le cytoplasme très réduit et son noyau sous forme d'une calotte chromatique avec un nucléole.

Hans Moral (1913), qui a retrouvé le *D. pusula* chez *Triton cristatus*, considère ce corps de réserve comme de nature albuminoïde. Il en est sans doute de même ici et je n'ai pu encore l'étudier suffisamment à ce point de vue. Je noterai toutefois qu'il ne noircit pas par l'acide osmique, mais qu'il se colore en rose par l'Alkanna et que le xylol lui fait perdre sa réfringence, ce qui n'exclut pas, a priori, l'hypothèse de la présence d'une substance grasse.

Alors que le stade de kyste à spores mûres est le seul qui ait été décrit chez D. pusula, chez D. branchialis de la Truite, j'ai pu observer quelques stades de sporulation dans les kystes de petites taille (200<sup>\mu</sup> à 300<sup>\mu</sup>), encore inclus dans les tissus branchiaux.

Ces kystes ont déjà une paroi épaisse, fortement colorable, et appartenant en propre à l'organisme. Ils renferment une masse cytoplasmique granuleuse constellée de nombreux noyaux très petits et étirés en fuseau. En outre, cà et là, dans le cytoplasme, se voient de grosses boules homogènes de 20 \mu à 30 \mu, fortement sidérophiles. Sur le vivant, ces boules apparaissent, aux diverses phases de la sporulation, comme des espaces clairs, sans parois, montrant un ou deux amas sphériques finement granuleux. Dans les kystes plus avancés et aussi plus saillants à la surface branchiale, le cytoplasme est découpé en îlots correspondant aux noyaux; puis chaque îlot s'individua-

lise sous forme d'un sporoblaste sans paroi, à cytoplasme sidérophile et à noyau massif périphérique; la taille de ces sporoblastes est assez variée, mais, en général, elle est notablement inférieure (5 \mu à 6 \mu) à celle des spores mûres, ce qui porte à penser que celles-ci résultent de l'union de deux sporoblastes.

Cette hypothèse serait encore appuyée par ce fait que, dans des kystes plus avancés, on trouve des sporoblastes aussi gros que les spores : les uns avec deux noyaux, les autres avec un seul et quelques corpuscules chromatiques irréguliers dans le cytoplasme. Dans cette manière de voir, les grosses boules chromatoïdes représenteraient peut-être les restes de la chromatine somatique.

Quoi qu'il en soit et sans rien décider d'une évolution qui demande à être suivie et vérifiée avec un matériel plus complet, on peut affirmer que les spores dérivent de ces derniers sporoblastes uninuclées dont le cytoplasme, d'abord réticulé et sidérophile, élabore le corps de réserve sous forme d'un globule réfringent grossissant peu à peu en même temps que la paroi sporale est sécrétée.

Ces quelques données sur la sporulation ne sont pas suffisantes pour élucider la position systématique du Dermocystidium, qui restera indécise tant qu'on ne connaîtra pas les stades végétatifs. Alexeieff (1911) a rapproché le Dermocystidium de son Blastocystis, qu'il considère comme un Ascomycète. Ce rapprochement, malgré une certaine similitude d'aspect dans les préparations fixées et colorées, me paraît bien problématique en raison du mode de sporulation et des caractères in vivo, fort différents chez ces deux organismes, que j'ai pu comparer plusieurs fois à l'état frais. Comme il est cependant utile de classer le Dermocystidium, ne serait-ce qu'au point de vue bibliographique, on peut provisoirement le placer dans les Haplosporidies, groupe de contour assez élastique et indécis pour qu'il n'y ait pas grand inconvénient à l'en retirer si de nouvelles recherches précisaient ses affinités dans une autre direction.

Chez la Truite, le Dermocystidium branchialis ne m'a jamais paru occasionner de troubles graves, du moins sous la forme des kystes que je viens de décrire. Dans le sang ou dans l'intestin des poissons infestés, je n'ai pas réussi à voir d'autres stades du parasite. Par contre, la plupart des Truites à Dermocystidium montraient souvent une faune parasitaire variée: Trichodines sur les branchies; Myxosporidies (Chloromyxum truttæ Lég.) dans la vésicule biliaire; Cyathocéphales et Échinorhynques nombreux dans l'intestin.

ZOOLOGIE. — Pæcilogonie pædogénésique chez Chrysaora isoceles. Note de M. Edgard Herouard, présentée par M. Y. Delage.

Dans une communication précédente, j'ai signalé à l'Académie l'existence, chez Chrysaora isoceles de la Manche, d'une progenèse parthénogénésique. Ce phénomène, totalement inconnu jusque-là dans l'embranchement des Cœlentérés, se manifeste par la formation d'un kyste qui apparaît sous la sole pédieuse du scyphistome. La présence de ce kyste, assez facile à constater, avait été reconnue par d'autres observateurs, mais son importance ontogénique leur avait entièrement échappé. Friedemann l'avait pris pour une fragmentation du disque pédieux qui se revêtait d'une membrane kystique pour une raison qui lui échappait. Hadzi, ignorant les communications que j'avais faites à l'Académie en 1908 et 1909, décrivit de nouveau la formation de ce kyste au Congrès de Gratz en 1910, mais le considérait encore comme une régression. Ce n'est que plus tard, quand il eut pris connaissance de mes communications, qu'il reconnut que ces kystes contenaient autre chose qu'un simple fragment du pied. J'avais déjà montré en 1908 que, si l'on provoquait expérimentalement la sortie du contenu du kyste, on obtenait un petit scyphistome se développant en quelques jours de cette masse cellulaire. Hadzi recommença cette expérience sur Chrysaora de la Méditerranée, et, s'il ne poursuivit pas l'expérience jusqu'à la formation du scyphistome, il constata ce fait intéressant que, pour Chrysaora de la Méditerranée, le contenu du kyste sort à l'état de planula ciliée, qui se met à nager dans le liquide ambiant. Quoique cette planula n'ait pas été suivie et qu'on ne puisse faire que des conjectures sur sa destinée, il n'est pas douteux, d'après ce que j'ai fait connaître du Chrysaora de la Manche, que cette planula doit finir par se fixer et par développer un scyphistome. Mais, quoi qu'il en soit, il n'en reste pas moins acquis que le contenu du kyste de Chrysaora de la Méditerranée sort à l'état de planula ciliée.

Les différences morphologiques qui ont été invoquées pour séparer Chrysaora de la Méditerranée de Chrysaora de la Manche ne sont pas d'ordre spécifique. Ces deux formes présentent une organisation identique en ce qui concerne le nombre des tentacules et des ocelles, le nombre des lobes ombrellaires, et le nombre des poches gastriques. Quant aux bras buccaux indiqués comme n'ayant qu'une longueur égale au diamètre de l'ombrelle

chez Chrysaora isoceles, c'est-à-dire chez la forme de la Manche, tandis qu'ils présenteraient deux fois ce diamètre chez Chrysaora de la Méditerranée, j'ai pu constater sur des exemplaires pris à Roscoff en 1913 que, chez Chrysaora isoceles, ils peuvent atteindre et même dépasser ces dimensions. Les autres caractères invoqués pour séparer ces deux espèces ne sont dus qu'à des différences dans la tension du système musculaire ou à des variétés de coloration, et ne sont pas d'ordre spécifique. Il n'est donc pas douteux que Chrysaora méditerranea ne représente qu'une variété de Chrysaora isoceles. Je me suis dès lors demandé si la différence que présentent les embryons kystiques de ces Chrysaora, dont la similitude d'organisation est telle qu'on ne peut les considérer que comme variété d'une même espèce, ne tenait pas à une observation incomplète et particulièrement à l'âge du kyste mis en expérience; j'ai entrepris à ce sujet de nouvelles observations et voici les résultats auxquels je suis arrivé.

Des kystes d'âge très différents ne m'ont pas permis de constater chez Chrysaora de la Manche la sortie du contenu kystique sous forme de planula nageante à aucune époque. Le contenu du kyste se présente toujours au moment de son expulsion sous forme d'une masse inerte qui tombe là où la pesanteur provoque sa chute, s'y fixe et s'y développe en scyphistome, sans aucun déplacement résultant d'un mouvement ciliaire quelconque.

Cette expulsion, provoquée par la rupture de l'enveloppe kystique, est due, non à un mouvement actif de la larve, mais à la tension sous laquelle elle est contenue dans le kyste: aussitôt que la rupture a lieu, la substance fait hernie par l'ouverture, par simple énucléation. Cette énucléation peut d'ailleurs être plus ou moins complète et le contenu peut être entièrement expulsé sous forme d'une petite boule qui tombe au voisinage du kyste où elle se fixe, ou bien n'être évacué qu'incomplètement et rester engagé par sa base dans l'intérieur du kyste: mais cela n'empêche pas son développement en un scyphistome qui paraît alors avoir un disque pédieux entouré d'un volva formé par ce qui reste de l'enveloppe kystique. C'est sous cette dernière forme que se présentait l'éclosion normale, c'est-à-dire non provoquée expérimentalement, que j'ai eu l'occasion d'observer chez un kyste ayant trois années d'existence.

Il semble donc bien établi que *Chrysaora* de la Méditerranée et *Chrysaora* de la Manche présentent une différence dans le développement de leur larve pœdogénésique. Chez la forme méridionale on constate, dans le développement, une tendance palingénésique; la larve apparaît comme une forme pélagique; chez la forme septentrionale, au contraire, la larve ne présente

plus de stade pélagique, son développement est cœnogénésique par rapport au précédent.

Cette différence dans le mode d'évolution de ces deux formes, relève donc, non d'une différence spécifique, mais d'une de ces particularités éthologiques desquelles Giard a su dégager tout l'intérêt, et auxquelles il a donné le nom de *Pécilogonie*: c'est un cas de Pécilogonie pœdogénésique.

PARASITOLOGIE. — Recherches sur l'évolution de l'Hypoderma bovis (de Geer) et les moyens de le détruire. Note de M. Adrien Lucer, présentée par M. Edmond Perrier.

Les Bovidés qui passent l'été dans les pâturages y sont poursuivis par deux Diptères, l'Hypoderma bovis (de Geer) et l'Hypoderma lineatum (de Villers) dont les larves pénètrent dans leur organisme où elles se développent en donnant lieu à une maladie spéciale, l'Hypodermose.

Caractérisée par l'apparition, au printemps, sur le dos et les lombes des sujets qui en sont atteints, de volumineuses nodosités sous-cutanées renfermant chacune une larve et laissant sourdre, par une ouverture de la peau qui les recouvre, un abondant liquide séro-purulent, cette affection a été longtemps considérée comme sans importance:

En réalité elle est, sous une apparence bénigne, des plus préjudiciables. La gêne qu'elle apporte à la croissance, à l'engraissement et à la production du lait; les accidents pyohémiques qu'elle cause et qui rendent la viande inutilisable; les portes qu'elle ouvre à diverses inoculations par les perforations du revêtement cutané qui la caractérisent et qui nuisent considérablement à la qualité des peaux, etc. infligent en effet, à l'agriculture et à la tannerie, des pertes qui, rien qu'en France, dépassent annuellement dix millions.

Dans certaines régions d'élevage, les Hypodermes, et l'Hypoderma bovis notamment, sont du reste d'une telle fréquence qu'aucun Bovidé n'échappe à leurs atteintes et que certains sujets hébergent jusqu'à cent de leurs larves.

Néanmoins nombre de particularités relatives à la pathogénie de cette maladie et à sa prophylaxie, ainsi qu'à la biologie de ses agents et au moyen de défense à leur opposer, sont encore indéterminées malgré les travaux de ces dernières années entrepris sur l'initiative de puissantes ligues formées au Danemark et en Allemagne contre ce parasitisme.

De là l'intérêt qui s'attache aux recherches que, depuis 1912, je poursuis au Laboratoire de Pathologie comparée du Muséum, sous les auspices du Ministère de l'Agriculture, et dont voici quelques résultats:

1º Sous le climat de Paris, les larves de l'Hypoderma bovis, seule espèce à laquelle j'ai eu affaire jusqu'ici, abandonnent les bovins qu'elles infestent pour achever leur évolution, en mai, juin et juillet, mais surtout en mai et juin et particulièrement le matin. Sur 79 que j'ai recueillies, 24 l'ont été du 16 au 31 mai; 53 du 1<sup>er</sup> au 30 juin; 2 au début de juillet, époque à laquelle mes sujets d'expérience en furent débarrassés.

2º En laissant ces larves quitter d'elles-mêmes les sujets qui les portent et en les plaçant sur le sol, dehors et à l'abri des oiseaux, des rongeurs, etc., ou au laboratoire et dans un récipient quelconque, garni d'ouate, de gazon ou de terre, leur élevage, jusqu'alors considéré comme aléatoire, est des plus faciles. J'ai vu ainsi, en effet, 95 pour 100 d'entre elles se transformer en pupes en 24 à 36 heures.

Tout autre procédé, hâtant leur migration ou modifiant les conditions précitées, ne donne généralement que des insuccès.

3º Leur passage à l'état de pupes s'effectue, contrairement à ce qui a été dit, à la surface du sol.

Toutes celles que, dans le cours de mes expériences, j'avais, au moment de leur récolte et sur la foi des auteurs allemands, plus ou moins enfouies et recouvertes de terre, se sont effectivement dégagées pour venir opérer leur métamorphose à l'air libre.

4° La durée de la nymphose a été, dans mes recherches, de 30 à 35 jours en moyenne. Dans 19 cas elle fut: 1 fois de 29 jours; 2 fois de 30 jours; 4 fois de 31 jours; 4 fois de 32 jours; 3 fois de 33 jours et 1 fois de 34, 36, 37, 38 et 40 jours.

Ces chiffres diffèrent sensiblement de ceux donnés par Glaeser qui, en 1912, indique comme limites extrêmes 25 et 63 jours; et en 1913, 37 et 56 jours.

5° 75 pupes m'ont donné 45 imagos vivants, soit environ 60 pour 100 d'éclosions se répartissant ainsi : Élevage au dehors, dans les conditions où leur évolution se poursuit habituellement : 36 pupes = 21 éclosions, soit 58 pour 100. Élevage au laboratoire : 1° dans un pot de terre gazonnée, 12 pupes = 6 éclosions, soit 50 pour 100; 2° dans des vases garnis d'ouate, 21 pupes = 18 éclosions, soit 89 pour 100; 3° dans des vases garnis d'ouate, mais à l'étuve à 25°, 4 pupes = 0 éclosion.

Ces 45 éclosions, qui ont eu lieu du 15 juin au 26 juillet, m'ont fourni 22 mâles et 23 femelles.

L'élevage au laboratoire, à la température ordinaire et sur une couche d'ouate, paraît donc le meilleur. Il supprime en effet, on va le voir, une cause particulière de destruction provenant du sol.

6° Les Hypodermes ont comme ennemis, dans le cours de leur existence, les petits rongeurs, les oiseaux et les insectes, dont un certain nombre mangent les adultes, leurs larves et leurs pupes. Or, durant leur nymphose, ils sont encore attaqués par divers champignons inférieurs, dont les spores sont répandues sur le sol, et qui, pénétrant au travers de leur revêtement chitineux, végètent sur les chrysalides et les tuent.

Dans 15 des 21 insuccès donnés par mes élevages sur la terre, dehors ou au laboratoire, et sur elle seulement, j'ai relevé la présence, tantôt d'un *Mucor* encore indéterminé, tantôt du *Cephalotecum roseum* (Link) que j'ai isolés et qui, tous deux, poussent à la température de la chambre, sur pomme de terre, carotte et autres milieux.

7° Les pupes, qui possèdent une longueur de 18<sup>mm</sup> à 20<sup>mm</sup> sur un diamètre de 5<sup>mm</sup> à 6<sup>mm</sup>, sont en nacelle. Leur extrémité antérieure est relativement pointue, plate, à bords amincis et munis d'un sillon. Leur extrémité postérieure est arrondie et ombiliquée.

Les nymphes reposent à leur intérieur la tête dirigée du côté de leur pointe, le dos dans leur concavité, les pattes repliées sur l'abdomen et le corselet. Elles y sont enveloppées d'une mince membrane translucide blanchâtre fixée à l'ombilic précité et renfermant quelques gouttes d'un liquide trouble et grisâtre.

8° L'éclosion des imagos a lieu à toute heure du jour et non pas seulement le matin, ainsi que le disent les Allemands. De forme triangulaire, l'opercule se détache au niveau du sillon dont sont munis ses deux côtés latéraux et se soulève en restant adhérent par sa base à la coque de la pupe. L'Hypoderme rompt sa membrane d'enveloppe au niveau du cou, et par des mouvements de va-et-vient dégage successivement sa première paire de pattes, le corselet, les autres pattes, le reste du corps et apparaît libre, les ailes plissées et humides, la tête munie de sa bulle frontale. En quelques minutes tout est terminé. Peu après il se débarrasse de celle-ci, sèche ses ailes, les étale et est prêt à voler.

GÉOLOGIE. — Sur la présence du Rhétien marin avec charbon gras, sur la bordure occidentale du delta du Fleuve Rouge (Tonkin). Note de M. J. Deprat, présentée par M. H. Douvillé.

Je viens de constater la présence du Rhétien marin et sa grande extension dans l'est du Tonkin; c'est un des résultats les plus importants auxquels je sois parvenu.

En explorant la région située entre Phu nho-quan et l'extrémité sud de la boucle de la Rivière Noire (région de Cho-bo), j'ai observé une extension énorme de formations lithologiquement complexes, quartzites, grès avec poudingues, marnes, marnocalcaires, dans lesquelles j'ai recueilli des fossiles en de nombreux points. Ces dépôts renferment des couches de charbon; ils appartiennent au Rhétien marin à facies birman, identique à celui des Napeng beds (¹). J'indiquerai ici les caractéristiques générales du Rhétien marin du Tonkin oriental, en ne citant que les espèces les plus caractéristiques (²).

En coordonnant les coupes nombreuses que j'ai relevées sur près de 80km de longueur, on constate que la série débute par des poudingues entremêlés de bancs épais d'arkoses et de grès, comme je l'ai vu nettement à Ben-bat près de la recherche de charbon Borel, et près de Dam-djun. Au-dessus, stratigraphiquement, vient un complexe épais de quartzites gris s'hydratant en silice jaunàtre pulvérulente, de grès, puis une puissante série de marnes jaunes et bleuâtres ou noirâtres entremêlées de grès sableux, souvent très meubles. C'est dans cette série que l'on compte à Ben-bat cinq couches de charbon gras; on retrouve, dans ce même niveau, les couches de charbon à Dam-djun; je les ai retrouvées à Muong-kem, à près de 50km de là, dans les mêmes conditions. Près de Cho-bo on les retrouve semblables.

La plus grande partie des fossiles de cette série est formée d'espèces nouvelles, le Rhétien marin de l'Asie sud-orientale étant encore mal connu; mais par contre on y recueille des fossiles déjà décrits, par exemple

<sup>(1)</sup> J'indiquerai de suite, sans m'y arrêter, que le Rhétien est chevauché dans la région de Cho-bo, Phu nho-quan par le Trias, recouvert lui-même par une nappe énorme de terrains paléozoïques. Ceci fera l'objet d'une autre communication.

<sup>(2)</sup> Je donnerai prochainement la description stratigraphique détaillée de ces intéressantes formations. L'étude paléontologique sera faite par mon collaborateur et ami, M. Mansuy.

à Ben-bat j'ai recueilli, au toit même d'une couche de charbon, de magnifiques exemplaires de *Myophoria napengensis* M. Healy; dans les mêmes couches on recueille une faune abondante de *Gervillia*, *Avicula*, *Terquemia*, *Tancredia*, *Worthenia*, etc., qui sera ultérieurement décrite.

A Dam-djun et à Ben-bat, à Cho-dap, à Muong-kem, j'ai recueilli dans les mêmes terrains que les fossiles précités et que date nettement Myophoria napengensis, une série de plantes en bonne conservation appartenant au Rhétien à charbon de Hongay: Tæniopteris Jourdyi Zeill., Tæn. cf. Jourdyi Zeill., Tæn. virgulata Zeill., Tæn. cf. virgulata Zeill., Cladophlebis Roesserti Presl., Cycadites Saladini Zeill., Cycadites sp., Glossopteris cf. indica Schimper, Pterophyllum Tietzei Schenk, Pt. Portali Zeill.

Au-dessus des couches productives à charbon qui précèdent, et où semble se cantonner le principal faisceau de couches de charbon gras, vient une grosse série de marnes et de grès rouges et jaunes, très fins, dans lesquels j'ai trouvé jusqu'à présent de nombreux individus de *Pecten (Syncyclonema) quotidianus* M. Healy, caractéristique des *Napeng beds* de Birmanie.

Je ne parlerai pas ici des terrains en contact avec cette formation, dont l'importance seule m'a paru devoir motiver la présente Note.

Je vais maintenant indiquer les conclusions précises auxquelles me conduit cette découverte du Rhétien marin en grands affleurements à l'ouest du Delta tonkinois: 1º Je suis en mesure de montrer que les couches à Myophoria napengensis du Rhétien marin birman de Napeng se poursuivent sans arrêt de Birmanie au golfe du Tonkin (1). 2º Les couches que je viens d'étudier sont l'équivalent marin des couches à charbon de Hongay (2) qui, dès lors, avec leurs formations clastiques et deltaïques, représentent le bord du géosynclinal tonkinois à l'époque rhétienne, ce qui corrobore les vues antérieurement exprimées dans mon Mémoire sur le Yunnan, où j'admettais que l'élément sud-oriental resta émergé pendant le Secondaire. 3º Ceci nous montre la persistance du géosynclininal tonkinois pendant le Rhétien et confirme ce que j'avais exprimé sur l'emplacement de ce géosynclinal coıncidant géographiquement avec le bassin de la Rivière Noire. 4º Je confirme définitivement l'âge des formations célèbres de Hongay, attribuées au Rhétien par M. Zeiller, mais dans lesquelles on n'avait jamais trouvé que des plantes et pas de fossiles marins; je viens en effet d'indiquer

<sup>(1)</sup> M. Mansuy a figuré récemment de Vien-pou-kha (Laos) Prolaria orientalis Mansuy et Myophoria napengensis M. Healy qui forment à présent le trait d'union entre le Rhétien birman et le Rhétien du Tonkin oriental.

<sup>(2)</sup> A Hongay le charbon est de l'anthracite, tandis qu'à l'ouest du Delta il est gras.

qu'à Ben-bat et à Dam-djun une flore rhétienne identique à celle de Hongay coexiste avec des formes animales du Rhétien birman; je suis heureux de pouvoir étayer, par des arguments définitifs, l'âge rhétien attribué à la flore

de Hongay par notre savant confrère.

Enfin, le dernier résultat est la constatation que je viens de faire de l'extension des couches rhétiennes marines avec charbon gras, qui occupent toute la région entre Phu nho-quan, le bord du delta du Fleuve Rouge, la boucle de la Rivière Noire et la grande chaîne calcaire de Su-yut à Nho-quan, c'est-à-dire sur près de 2000 de superficie; malheureusement des actions tectoniques intenses ont souvent écrasé les terrains et dans ce cas abîmé et laminé les couches de charbon. Malgré cela il y a des possibilités très intéressantes à envisager (¹).

GÉOLOGIE. — Sur la Stratigraphie de la Sierra de Majorque (Baléares). Note de M. Paul Fallot, présentée par M. Pierre Termier.

Les trois éléments tectoniques principaux que j'ai distingués dans la Sierra de Majorque, et qui ont fait l'objet d'une Note antérieure (2), offrent les caractères suivants:

I. La série stratigraphique que l'on peut étudier à la base du flanc nord de la Sierra principale, d'Estallenchs à Deya, montre une discordance importante entre les dépôts secondaires et les dépôts tertiaires. Le Néogène repose, avec des alternances régulières, sur le Trias inférieur, le Trias supérieur ou le Jurassique (3), et tout semble indiquer que ce terrain s'est déposé horizontalement et en transgression sur des plis antérieurement érodés et possédant une orientation NS ou NW-SE.

Ce Néogène, composé à la base de poudingues, puis de grès et de marnes gréseuses bleues, très développées à Bañalbufar, peut atteindre 100<sup>m</sup> de puissance. A Son Valenti, il présente une riche faune à laquelle *Pecten præscabriusculus* var. catalaunica, P. subholgeri, P. gr. de convexior donnent un caractère nettement burdigalien. Les bancs de grès contiennent en abondance des Foraminifères des genres

<sup>(1)</sup> La dernière conclusion, qui a trait à la Tectonique générale indochinoise, est que les grands charriages tonkinois, que j'ai découverts et décrits succinctement déjà, sont postérieurs au Rhétien puisque celui-ci en beaucoup de points, à Cho-bo notamment, s'enfonce sous les nappes de terrains paléozoïques.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, t. 158, 2 mars 1914, p. 645.

<sup>(3)</sup> Les terrains secondaires ayant été bien étudiés par Hermite et Nolan, je renvoie à ces auteurs pour tout ce qui les concerne.

Amphistegina, Polystomella, Lepidocyclina. Les marnes bleues, à Globigérines, ressemblent, au microscope, à celles que R. Douvillé a décrites dans le Miocène d'Andalousie.

Les couches de Deya, que Hermite plaçait déjà dans le Miocène, sont aussi burdigaliennes, ainsi que celles mises à jour par les trois fenêtres tectoniques signalées dans une Note antérieure. A vrai dire, ces dernières ne fournissent pas de fossiles macroscopiques déterminables, mais elles possèdent le même faciès que sur la côte : dans les grès on trouve des Amphistégines, et dans les marnes des Globigérines.

Le Tertiaire qui accompagne localement la lame de Jurassique est formé de grès à Amphistégines identiques aux précédents.

II. La série charriée, réduite à son flanc normal, débute par le Trias probablement complet. Dans le Jurassique, le Dogger, formé de marnocalcaires à Stepheoceras Humphriesianum et déjà signalé par Nolan, constitue un bon niveau stratigraphique, jadis confondu par Hermite, à cause de l'analogie des faciès, avec le Néocomien (col d'Andraitx). Sur le Tithonique, bien connu, le Crétacé est représenté par un niveau inférieur composé de marnocalcaires, puis par des marnes renfermant une riche faune pyriteuse, hauterivienne et barrémienne, qui peut être rapprochée de celles recueillies par Nicklès dans la province d'Alicante et par Nolan à Ibiza. La côte de Santa Ponza, à l'ouest de l'île, montre le Nummulitique transgressif sur des terrains plissés. A sa base, le Crétacé supporte une formation d'eau douce pétrie de fossiles très mauvais, parmi lesquels M. Jodot a pourtant pu déterminer: Melania gr. de Escheri, Bulimus Bouvyi. Sur ces couches, de puissants poudingues alternent avec des lits gypseux, marneux ou sableux. Dans l'un d'eux, on trouve Nummulites intermedius et N. incrassatus. Le Nummulitique de la nappe semble donc appartenir à l'Oligocène, et c'est à cette masse qu'il faut rattacher le lambeau d'Oligocène signalé, en 1905, par L.-M. Vidal (1) à Cala Blanca, quelques kilomètres plus au Nord.

III. La série stratigraphique de la Sierra Burgesa, séparée de la nappe par l'accident longitudinal de Valldurgent, a été étudiée par Hermite et Nolan. Elle présente les particularités suivantes. Le Gault repose en transgression sur le Néocomien. A la base de ses dépôts, dont j'ai étudié la faune d'apparence essentiellement bathyale (2), on rencontre un niveau où d'assez importants nodules de succin sont mêlés à Phylloceras Velledæ, Phylloceras Rouyanum, etc. Le Nummulitique est à son tour transgressif sur le Gault, et supporte un Miocène constitué par des calcaires et des bancs mollassiques à O. crassissima, nettement différents des sédiments burdigaliens de Son Valenti qui se trouvent sous les assises charriées.

Si l'on veut grouper les détails qui précèdent, il semble que l'on puisse

AND SOME DESCRIPTION OF THE SOURCE STATE

<sup>(1)</sup> L.-M. VIDAL, Note sur l'Oligocène de Majorque (B. S. G. F., 4° série, t. V, 1905, p. 651).

<sup>(2)</sup> Paul Fallot, Sur quelques fossiles pyriteux du Gault des Baléares (Trav. Lab. géol. Grenoble, 1910).

mettre en évidence, dans l'ouest de la Sierra de Majorque, la succession de phénomènes orogéniques ci-après:

- 1º Plissement du substratum de la masse en recouvrement, avec des axes à peu près normaux au rivage septentrional actuel de l'île, et qui pourraient trouver leurs prolongements vers la Province de Castellon. Ce mouvement est postjurassique et antéburdigalien. Le Crétacé et le Nummulitique ne semblent pas s'être déposés dans cette région.
  - 2º Émersion postbarrémienne (?) et antéalbienne dans la mase charriée.
- 3º Émersion antéoligocène importante de tout l'ensemble examiné, vu l'abondance des poudingues oligocènes dans la nappe, et en général le long du pied sud de la Sierra.
- 4° Charriage de la nappe, d'âge postburdigalien (MM. Depéret et Roman, qui ont bien voulu examiner mes Pecten, me suggèrent en effet que les puissantes assises marneuses superposées au niveau fossilifère de Son Valenti peuvent être l'équivalent du Schlier de Vienne, ou bien encore des marnes carténiennes de l'Algérie).

5° Ondulations transversales dirigées à peu près comme les plis du substratum, contemporaines du charriage ou postérieures à ce phénomène.

L'absence de base topographique rendait jusqu'ici les recherches géologiques très malaisées aux Baléares. Il sera plus facile désormais de préciser ces premières hypothèses, grâce à la belle carte de Majorque au due le Colonel Marquis de Zayos a levée et qui se publie actuellement.

MAGNÉTISME TERRESTRE. — Perturbations de la déclinaison magnétique à l'Observatoire de Lyon (Saint-Genis-Laval) pendant le quatrième trimestre de 1913. Note de M. Ph. Flajolet, présentée par M. B. Baillaud.

L'enregistrement des perturbations de la déclinaison magnétique pendant ce trimestre a donné les résultats suivants :

	0	ctobr	e.		•	No	ovemb	re.			. D	éceml	ore.	-
0.	1.	2.	3.	4.	0.	1.	2.	3.	4.	0.	1.	$\widehat{2}$ .	۶.	4.
	1					I						. 1		-
2						-		2			2 3	-		-
	3	-				•	3				3	-	-	
4						4.								4 -
				5	5							.5		
				6			6		-	÷	6	-		
			7 8				7	8		: .	8	7		•
		9	0				0	0			0			
		10				10	9			10			. 9	
	11	.0				10	11			10	ΙΙ			
			12				12				• •	I 2		
		ı 3				13			-	-	13			
14					•	14	-			-	14			
	15				15						15			
	16				16						16			
17					17					17				
			18	÷		18			-	_	18			
		19				19					19	-		
20						20					20			
21						<b>2</b> I	. •			•	2 I.			
23	22					22 23				23	22	5	-	
24					24	23				25	24			
24		25			24	25					24		25	
26		20				26							26	
	27					20	27					27	20	
28	/						-,	28	-	_	28	-,	-	
29						29	-		-	-	29			
-	-	3o				3o					3o			-
	31		•			_			-	31	•			

La date du jour considéré est inscrite dans la colonne indiquant la grandeur de la perturbation, l'échelle adoptée étant comme précédemment:

```
    Jours calmes.
    " avec oscillations très faibles (1' à 3').
    " faibles (3' à 7').
    " avec perturbations assez fortes (7' à 15').
    " fortes (15' à 30').
    " rès fortes (>30').
```

L'examen de ces Tableaux montre qu'au cours du quatrième trimestre de 1913 les perturbations de la déclinaison quoique encore faibles marquent une augmentation d'intensité par rapport au trimestre précédent (').

En effet, voici le résumé des observations:

	Octobre.	Movembre.	Decembr
Jours parfaitement calmes	. 11	5	4
Perturbations de 1' à 3'	8	15	81
» de 3' à 7'	., 6	7	5
» > 7'	. 6	3	4

Le nombre des jours parfaitement calmes diminue; on en note seulement 20 dans ce trimestre au lieu de 28 dans le précédent. C'est surtout le nombre des perturbations très faibles qui augmente (perturbations de 1' à 3'); le nombre des perturbations assez fortes ou fortes restant stationnaires.

M. Joseph Ser adresse un Mémoire : De la périodicité des intégrales abéliennes.

(Renvoi à l'examen de M. P. Appell.)

La séance est levée à 4 heures et quart.

Ph. v. T.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 157, p. 1181.

#### BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

#### OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 9 MARS 1914.

Mémoires de l'Académie des Sciences de l'Institut de France; 2° série, t. LII. Paris, Gauthier-Villars, 1914; 1 vol. in-4°.

Les fonctions sphériques; exposé d'après l'article allemand de M. A. WANGERIN (Halle), par M. A. LAMBERT, avec une Note de MM. P. APPELL et A. LAMBERT. (Encyclopédie des Sciences mathématiques pures et appliquées; édition française; t. II, vol. 5, 2º fasc.) Paris, Gauthier-Villars; Leipzig, B.-G. Teubner, 12 février 1914; 1 fasc. in-8º. (Hommage de M. Appell.)

Généralisations diverses des fonctions sphériques; exposé par P. APPELL et A. LAMBERT. (Encyclopédie des Sciences, mathématiques; t. II, vol. 5, 2º fasc.) Paris, Gauthier-Villars; Leipzig, B.-G. Teubner, 12 février 1914; 1 fasc. in-8°. (Hommage de M. Appell.)

Bulletin de la Société de Pathologie exotique [publié sous la direction de M. LAVERAN, Membre de l'Institut]; t. VI, année 1913. Paris, Masson et Cie, s. d.; 1 vol. in-8°. (Hommage de M. Laveran.)

Principes et applications de l'Électrochimie, par MM. Dony-Henault, H. Gall, Ph.-A. Guye, Correspondant de l'Institut. Paris et Liége, Ch. Bérenger, 1914; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Le Chatelier.)

Commission polaire internationale. Procès verbal de la session tenue à Rome en 1913, présenté par M. G. LECOINTE. Bruxelles, Hayez, 1913; 1 vol. in-8°.

La « Houille verte » dans l'Eure. La distribution rurale et agricole d'électricité des plateaux du Neubourg et du Roumois, par Henri Bresson. (Extr. de la Revue électrique, n° 243, 6 février 1914.) Paris, Gauthier-Villars; 1 fasc. in-4°. (Hommage de l'auteur.)

Analyse sommaire, par M. A. Boulanger, du Tome I des Procès-verbaux des séances de l'Académie des Sciences, tenues depuis la fondation de l'Institut jusqu'au mois d'août 1835; ans IV-VII (1795-1799). (Extr. du Bulletin des Sciences mathématiques.) Paris, Gauthier-Villars, 1914; 1 fasc. in-8°.

Annuaire de la Fondation Thiers, 1914; nouvelle série, t. XII. Issoudun, imp. H. Gaignault, 1914; 1 fasc. in-8°.

The nautical Almanac and astronomical Ephemeris for the year 1916, for the meridian of the Royal Observatory at Greenwich. Londres, 1914; 1 vol. in-8°.

Die Randlandschaften des Mondes, von Julius Franz; mit 4 Tafeln. (Nova Acta; Bd. IC, Nr. 1.) Halle-s.-S., 1913; 1 fasc. in-4°.

Instituto y Observatorio de Marina de San Fernando. Eclipse total de Sol del 17 de Abril de 1912. San Fernando, 1913; 1 fasc. in-4°.

#### OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 16 MARS 1914.

Observatoire d'Alger. Catalogue photographique du Ciel. — Appendice au Tome IV: Tables pour la transformation des coordonnées rectilignes en coordonnées sphériques, par M. Poureteau. — Coordonnées rectilignes: Tome V, 2° fascicule; préambule. — Tome VI, 3° fascicule; préambule. — Tome VII, 2° fascicule; préambule. Paris, Gauthier-Villars, 1913; 4 fasc. in-4°.

Nouvelle théorie et calcul des roues-turbines: turbines à eau et à vapeur, pompes et ventilateurs centrifuges, turbo-compresseurs, ventilateurs hélicoïdes, hélices, par Hans Lorenz; traduit sur la deuxième édition allemande par H. Espitalier et H. Strehler. Paris, H. Dunod et E. Pinat, 1913; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Appell.)

Société mathématique de France. Comptes rendus des séances de l'année 1913. Paris, Gauthier-Villars, 1913; 1 fasc. in-8°.

Les explorations et les voyages des fourmis, par V. Cornetz. Paris, Ernest Flammarion, 1914; 1 vol. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Annales d'Hygiène et de Médecine coloniales; t. XVII, nº 1, janvier-mars. Paris, Imprimerie nationale, 1914; 1 vol. in-8°.

Mémoires de l'Académie des Sciences, Belles-Lettres et Arts de Lyon: Sciences et Lettres; 3° série, t. XIV. Paris, J.-B. Baillière et fils; Lyon, A. Rey, 1914; 1 vol. in-4°.

La fonction | X |, essai d'un calcul des valeurs absolues, par B. RIABOUCHINSKY. Moscou, 1913; 1 fasc. in-4°.

On Pythagorean numbers and Fermat's last theorem, by Val.-Mar. Szpunar. Chicago, 1913; 1 fasc. in-8°.

Les Spongiaires jurassiques de la Pologne, par Jósef Siemiradzki. (Société des Sciences de Varsovie: Paléontologie de la Pologne; nº 1.) Varsovie, 1913; 1 fasc. in-4°.

Rapport sur les gisements de gypse des Provinces maritimes, par WILLIAMS-F. JENNISON. (Canada: Ministère des Mines.) Ottawa, 1913; 1 vol. in-8°.

Rapport sur l'utilisation de la tourbe pour la production de la force motrice, par B.-F. Haanel. (Canada: Ministère des Mines.) Ottawa, 1913; 1 vol. in-8°.

Sex-determination in sheep, from the Records of Alexander Graham Bell. (Extr. de The Journal of Heredity; t. V, n° 2.) Washington, février 1914; 1 fasc. in-8°.

Die europäischen Schlangen, von Fritz Steinheil; Heft V. Iéna, Gustav Fischer, 1914; 1 fasc. in-4°.

Annales de la Société royale zoologique et malacologique de Belgique; t. XLVII, année 1912. Bruxelles, 1913; 1 vol. in-8°.

Proceedings of the United States national Museum; t. XLV. Washington, 1913; 1 vol. in-8°.

### ERRATA.

(Séance du 2 mars 1914.)

Note de MM. E. Baud, F. Ducelliez et L. Gay, Étude calorimétrique du système eau-monométhylamine:

Page 629, 1re et 2e lignes du titre, au lieu de monométhylamine, lire monoéthylamine.

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 23 MARS 1914.

PRÉSIDENCE DE M. P. APPELL.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE ORGANIQUE. — Synthèse au moyen de l'amidure de sodium. Préparation de cétones allylées dérivées des alcoylacétophénones et de la pinacoline. Note de MM. A. HALLER et Ed. Bauer.

Dans une Note antérieure (¹) nous avons relaté le fait que, tout en réagissant vivement sur l'acétophénone sodée, l'iodure ou le bromure d'allyle ne fournit point d'allylacétophénones mais uniquement des produits de condensation distillant à de hautes températures. Il n'en est pas de même quand on s'adresse à des mono- ou à des dialcoylacétophénones. Avec ces cétones la réaction s'effectue normalement, puisque nous avons pu obtenir assez facilement l'allyldiméthylacétophénone (¹) en faisant réagir de l'iodure d'allyle sur l'isopropylphénylcétone sodée au moyen de l'amidure.

Comme on le verra dans la suite, les trialcoylacétophénones dans lesquelles un ou deux des radicaux hydrocarbonés de substitution se trouvent être de l'allyle se comportent, à l'égard de l'amidure de sodium, d'une façon spéciale pour donner des dérivés cycliques inattendus.

La présente Note a pour but de montrer comment on arrive à préparer ces cétones allylées.

Diméthylallylacétophénone C<sup>6</sup> H<sup>5</sup>. CO. C—CH<sup>2</sup>. CH = CH<sup>2</sup>. — En reprenant CH<sup>3</sup>

l'étude de cette cétone, nous avons constaté que son point d'ébullition était

<sup>(1)</sup> A. Haller et Ed. Bauer, Comptes rendus, t. 148, p. 71; Ann. de Chim. et de Phys. 8° série, t. XXVIII, p. 394.

C. R., 1914, 1er Semestre. (T. 158, No 12.)

de 134°-136° sous 16<sup>mm</sup> au lieu de 121° sous 11<sup>mm</sup>. Elle distille sans décomposition à 255°-256° à la pression ordinaire et ne fournit pas d'oxime avec le sel de Crismer.

Le phényl-1-diméthyl-2.2-pentène-4-ol-1

$$C^6H^5$$
.  $CHOH$ .  $C\sqrt{(CH^3)^2}$   
 $CH^2-CH=CH^2$ 

constitue l'alcool correspondant à cette cétone. Il prend naissance en la traitant, en solution alcoolique, par du sodium. Dans ces conditions le radical non saturé allyle n'est pas atteint.

Huile incolore, très épaisse, à odeur un peu poivrée, réduisant rapidement le permanganate de potassium et décolorant l'eau de brome. Elle bout à 133°-134° sous 13<sup>mm</sup>.

La phényluréthane  $C^{6}H^{5} - CH - C (CH^{3})^{2}$  se présente sous O. CONH $C^{6}H^{5}$ 

la forme de fines aiguilles blanches, fondant à 105°-106°.

Pour bien montrer que lors de la réduction de l'aliyldiméthylacétophénone, le groupement allyle reste intact, nous avons transformé la propyldiméthylacétophénone en l'alcool correspondant et préparé sa phényluréthane. Le phényl-1-diméthyl-2.2-pentanol-1 ainsi obtenu est un liquide huileux, bouillant à 141°-142° sous 16<sup>mm</sup> et dont la phényluréthane cristallise en mamelons fondant à 86°.

Méthyléthylallylacétophénone C<sup>5</sup> H<sup>5</sup>.CO.C C<sup>2</sup> H<sup>5</sup>. — Elle a été préparée : 1° en faisant agir de l'iodure d'allyle sur de la méthyléthylacétophénone sodée au moyen de l'amidure ; 2° en chauffant de l'allyléthylacétophénone, sodée dans les mêmes conditions, avec de l'iodure de méthyle. Les deux

produits sont identiques.

Liquide assez mobile, distillant à 140°-142° sous 16<sup>mm</sup> et se comportant à l'égard du brome et du permanganate de potassium comme son homologue inférieur. L'hydroxylamine est sans action sur cette cétone.

Diéthylallylacetophénone C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>.CO.C\(\frac{(CH<sup>2</sup>-CH<sup>2</sup>)<sup>2</sup>}{CH<sup>2</sup>-CH=CH<sup>2</sup>}\). — Préparée au moyen de la diéthylacétophénone, sodée au sein du benzène, et de l'iodure d'allyle, cette cétone se présente sous la forme d'un liquide mobile distillant à 155°-157° sous 14<sup>mm</sup> et possédant toutes les propriétés d'un composé non saturé.

Elle ne se combine pas à l'hydroxylamine.

Ainsi que nous l'avons fait observer, les monoalcoylacétophénones C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>.CO.CH<sup>2</sup>— R sodées se prêtent également à la double décomposition avec les iodure et bromure d'allyle pour donner naissance tout à la fois aux mono- et aux diallylalcoylacétophénones.

Méthylallylacétophénone C<sup>6</sup> H<sup>5</sup>. CO. CH CH<sup>3</sup> CH<sup>2</sup>— CH = CH<sup>2</sup>. — On part d la propiophénone ou méthylacétophénone qu'on sode, au sein du benzène, au moyen de l'amidure. On ajoute ensuite à la solution l'iodure d'allyle. La réaction, très vive au début, se calme peu à peu; on l'achève en maintenant le liquide à l'ébullition pendant 1 heure.

Après traitement à l'eau, on distille sous pression réduite et l'on obtient: 1° une petite quantité de propiophénone non entrée en réaction; 2° un liquide passant entre 130° et 132° sous 16<sup>mm</sup> et qui constitue le produit principal de la réaction; 3° une faible fraction d'une huile distillant de 156° à 158° sous 16<sup>mm</sup>.

La fraction principale est formée d'allylméthylacétophénone, liquide mobile (Éb. 130°-132°) décolorant le brome et réduisant les solutions de permanganate de potasse.

(CH²CH = CH²)²

Méthyldiallylacétophénone C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>.CO.CCH<sup>3</sup> . — Ce corps constitue la troisième fraction du produit brut obtenu dans l'action de l'iodure d'allyle sur la propiophénone. Il se prépare très facilement en allylant une seconde fois la monoallylméthylacétophénone sodée. L'opération s'effectue avec de très bons rendements.

Huile distillant à 155°-156° sous 14<sup>mm</sup> et jouissant des propriétés des corps non saturés.

Éthylallylacétophénone C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>.CO.ĆH — C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>. — Prend naissance dans les mêmes conditions que son homologue en partant de la butyrophénone ou éthylacétophénone sodée, qu'on chauffe avec de l'iodure d'allyle en milieu benzénique. Au fractionnement on obtient ici encore, à côté de butyrophénone non entrée en réaction, l'allyléthylacétophénone cherchée, ainsi que de petites quantités de diallyléthylacétophénone.

L'éthylallylacétophénone constitue un liquide mobile, bouillant à 138°-140° sous 15<sup>mm</sup> décolorant le brome avec dégagement d'acide bromhydrique et réduisant le permanganate de potassium.

Sa solution alcoolique chauffée à l'ébullition, avec le sel de Crismer,

pendant 3 heures, fournit une oxime qui distille, sous la forme d'un liquide épais, à 198° sous 15<sup>mm</sup>.

Éthyldiallylacétophénone C<sup>6</sup> H<sup>5</sup> CO.C $(C^3H^5)^2$ . — Se forme très facilement en soumettant l'éthylallylacétophénone sodée à l'action du bromure d'allyle. Les rendements sont presque quantitatifs.

Huile incolore, bouillant à 160°-162° sous 14<sup>mm</sup> et se comportant comme une molécule non saturée. Elle ne se combine pas à l'hydroxylamine.

Trially la cétophénone C<sup>6</sup> H<sup>5</sup>.CO.C(C<sup>3</sup> H<sup>5</sup>)<sup>3</sup>. – L'impossibilité dans laquelle nous nous sommes trouvés, pour allyler directement l'acétophénone, nous a contraints à préparer la monoallylacétophénone en partant de l'allylbenzoylacétate d'éthyle ('). Cette cétone fut ensuite dissoute dans le benzène anhydre et additionnée de la quantité théorique d'amidure de sodium finement pulvérisé. L'iodure d'allyle réagit vivement sur le mélange avec dépôt d'iodure de sodium. Après lavage à l'eau, on distille, et l'on obtient d'abord de l'allylacétophénone inaltérée, puis une notable quantité d'un produit passant de 144º à 146º sous 18mm (diallylacétophénone) et enfin des portions distillant jusqu'à 168°-170° sous la même pression. On a réuni toutes les fractions au-dessous de 160° et on les a soumises à un nouveau traitement à l'amidure et à l'iodure d'allyle. Le produit préalablement lavé a été rectifié une seconde fois et a donné une notable quantité de liquide distillant au-dessus de 160° sous 15mm. Les portions de têtes, allylées une troisième fois, ont encore fourni une certaine quantité de dérivé à point d'ébullition élevé. On a réuni toutes ces fractions qu'on a rectifiées une dernière fois pour obtenir la triallylacétophénone pure. Liquide très réfringent, bouillant à 168°-170° sous 18mm et ne se combinant pas à l'hydroxylamine.

Dérivés allylés de la benzylacétophénone :

Méthylallylbenzylacétophenone  $C^6H^5$ . $CO - C \xrightarrow{CH^2-CH=CH^2-CH=CH^2}$ . — Cette  $CH^2-C^6H^5$ 

cétone a été préparée en partant de la méthylbenzylacétophénone qui ellemême a été obtenue par la benzylation de la propiophénone sodée au moyen de l'amidure. La méthylbenzylacétophénone ainsi produite bout à 187°-188° sous 15<sup>mm</sup> et est identique à celle décrite dans notre Mémoire

<sup>(1)</sup> A. BARYER et W.-H. PERKIN, Ber. dtsch. chem. Ges., t. XVI, p. 2132.

des Annales (1), dont le point d'ébullition est situé entre 1840-1860 sous 11<sup>mm</sup>. Sodée au sein du benzène et chauffée ensuite avec la quantité théorique d'iodure d'allyle, cette cétone fournit quantitativement la méthylallylbenzylacétophénone cherchée.

Huile peu mobile, distillant à 205°-208° sous 17<sup>mm</sup> et qui se combine au brome.

Éthylallylbenzylacétophénone C<sup>6</sup> H<sup>5</sup> CO. C C<sup>3</sup> H<sup>5</sup> . — Pour réaliser CH<sup>2</sup>.C<sup>6</sup> H<sup>5</sup>

la synthèse de ce composé nous avons dû préparer la benzyléthylacétophénone. Celle-ci prend naissance, en même temps que la dibenzyléthylacétophénone, en benzylant, en milieu benzénique, la butyrophénone sodée.

La benzylethylacetophénone constitue un liquide distillant à 191°-192° sous 17mm.

La dibenzyléthylacétophénone passe à 258°-259° sous 13<sup>mm</sup> et se solidifie par le refroidissement. Ce corps est insoluble dans l'éther de pétrole, peu soluble dans l'alcool, soluble dans l'éther et le benzène, d'où il cristallise en aiguilles fondant à 67°-68°.

En sodant la benzyléthylacétophénone en solution dans le benzène ou le toluène, et traitant par de l'iodure d'allyle, on obtient l'éthylallylbenzylacétophénone sous la forme d'un liquide peu mobile, distillant à 212°-214° sous 20<sup>mm</sup>. Comme tous les dérivés allylés déjà décrits, ce composé se combine au brome et décolore les solutions de permanganate.

Dérivés allylés de la pinacoline. — Si l'acétophénone sodée ne se prête point à l'allylation, la pinacoline, qui lui ressemble sous bien des rapports, fournit très facilement des dérivés allylés quand on traite son dérivé sodé par de l'iodure d'allyle.

Monoallylpinacoline (CH³)³ CCO.CH².CH².CH = CH². — Quand, sur la pinacoline, préalablement sodée au sein de l'éther, on fait réagir de l'iodure d'allyle, une réaction très vive se produit avec dépôt immédiat d'iodure de sodium. Après avoir été chauffée encore pendant 1 heure, la liqueur est versée sur de la glace et soumise au traitement habituel. A la distillation on recueille, indépendamment d'une certaine quantité de pinacoline non entrée en réaction, une portion passant de 60° à 65° sous

<sup>(1)</sup> A. Haller et Ed. Bauer, Annales de Chimie et de Physique, 8° série, t. XXVIII, p. 399.

14<sup>mm</sup>-15<sup>mm</sup>, une autre distillant de 83° à 86° sous la même pression et enfin quelques gouttes d'un liquide qui passe de 86° à 110°.

La portion, qui distille de 60° à 65° sous 14<sup>mm</sup>-15<sup>mm</sup>, est constituée par de la *monoallylpinacoline* et se présente sous la forme d'un liquide très mobile, à odeur très pénétrante, et décolorant le brome et le permanganate de potasse.

Diallylpinacoline (CH³)³.C.CO.CH  $C^{3}H^5$ .— Ce corps est constitué par la partie qui, dans l'action de l'iodure d'allyle sur la pinacoline sodée, passe de 83° à 86° sous 14<sup>mm</sup> à 15<sup>mm</sup>. C'est un liquide mobile, très odorant et paraissant s'oxyder à l'air en donnant une huile poisseuse.

Enfin, il est probable que dans les quelques gouttes distillant au-dessus de 86° sous 14<sup>mm</sup> à 15<sup>mm</sup>, se trouve de la triallylpinacoline. Nous nous proposons, d'ailleurs, de revenir sur ces cétones aliphatiques non saturées.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur l'emploi de l'oxyde manganeux pour la catalyse des acides : préparation d'acétones grasses et aryliques. Note de MM. PAUL SABATIER et A. MAILHE.

Nous avons indiqué précédemment que la méthode de Squibb pour la préparation catalytique de la propanone est susceptible d'une généralisation avantageuse dans beaucoup de cas (¹), et convient pour la production pratique de quelques acétones aliphatiques et de diverses acétones mixtes arylaliphatiques, telles que l'acétophénone (²). Au contraire, elle conduit à des résultats peu satisfaisants avec les acides isobutyrique et isovalérique, pour lesquels des réactions secondaires de dédoublement diminuent beaucoup le rendement en acétones.

Nous avons recherché, parmi les oxydes ou les carbonates métalliques de bas prix, ceux qui pourraient être préférables au carbonate de calcium. L'un de nous a déjà signalé que l'emploi de l'oxyde de fer comme catalyseur des acides conduit à des résultats satisfaisants dans la plupart des cas, mais médiocres vis-à-vis des acides isobutyrique et isovalérique (3). Les études

<sup>(1)</sup> Paul Sabatier et A. Mailhe, Comptes rendus, t. 156, 1913, p. 1730.

<sup>(2)</sup> Une erreur s'est glissée dans la rédaction de notre Note, relativement au rendement dans la préparation de l'acétophénone: Nous avons obtenu, à côté de o<sup>mol</sup>, 65 de cette dernière, non pas 1<sup>mol</sup>, 3 de propanone, mais la moitié de cette dose, soit o<sup>mol</sup>, 65.

<sup>(3)</sup> A. MAILHE, Comptes rendus, t. 157, 1913, p. 219.

comparatives que nous avons faites antérieurement sur les divers oxydes métalliques employés à des catalyses variées, nous ont amenés à essayer l'oxyde manganeux MnO, qui effectivement s'est montré un catalyseur de premier ordre vis-à-vis des acides, possédant, par rapport aux oxydes catalyseurs qui ont déjà été indiqués, l'avantage d'un prix très modique, d'une conservation presque indéfinie, et aussi de son aptitude, non seulement à préparer des acétones symétriques ou mixtes, mais encore à provoquer, comme l'oxyde titanique, la réduction formique des acides pour produire les aldéhydes.

L'oxyde manganeux est préparé très facilement dans le tube à catalyses en chauffant vers 400° dans les vapeurs de méthanol le carbonate manganeux précipité que fournit le commerce. C'est une poudre vert pâle, irréduc-

tible par l'hydrogène et par les divers agents gazeux de réduction.

Préparation des acétones. — Les vapeurs de l'acide ou du mélange d'acides sont dirigées sur l'oxyde manganeux, maintenu entre 400° et 450°. Une traînée d'oxyde longue de 60° suffit à assurer la destruction totale des acides : les produits condensés ne donnent au traitement par la soude

diluée aucun échauffement appréciable.

Pour les acides solides dont le point de fusion est élevé et qu'il est difficile d'introduire dans le tube catalyseur par le dispositif habituel du tube capillaire, nous opérons avantageusement en entraînant par un courant de gaz inerte les vapeurs de l'acide fondu. Cette méthode d'entraînement est spécialement recommandable pour les acides de molécule élevée dont la distillation ne s'effectue bien que sous pression réduite. L'anhydride carbonique, quoiqu'il constitue l'un des produits de la catalyse, peut, sans inconvénients, être employé pour cet usage.

Les gaz dégagés par la catalyse sont constitués par de l'anhydride carbonique, ne renfermant que de minimes proportions de gaz inflammables

issus de faibles réactions secondaires de dédoublement.

Le peu d'importance de ces dernières est démontré par la production tout à fait insignifiante de produits charbonneux sur l'oxyde manganeux, qui ne subit aucune altération profonde, et peut continuer son action catalytique sans affaiblissement appréciable pendant un grand nombre d'opérations successives. Une même charge d'oxyde manganeux a pu, sans aucune revivification, accomplir 22 préparations différentes d'acétones.

Acétones symétriques. — La transformation de l'acide acétique en propanone, celle de l'acide propionique en propione, sont sensiblement totales. L'acide butyrique normal a fourni la dipropylcétone avec un rendement réel en acétone pure qui a dépassé 90 pour 100.

L'acide isobutyrique a donné la diisopropyleétone avec un rendement pra-

tique supérieur à 76 pour 100.

L'acide valérique normal ou pentanoïque a fourni la dibutylcétone avec un rendement utile voisin de 80 pour 100.

Avec l'acide isovalérique, ou méthylbutanoïque, le rendement en diisobutylcétone est médiocre à 450°, où il ne dépasse guère 40 pour 100; mais, à 400°-410°, il s'élève au-dessus de 70 pour 100.

La méthode s'applique fort bien aux acides gras plus riches en carbone. L'acide caproïque, ou hexanoïque donne la dipentylcétone

C5 H11. CO. C5 H11,

avec un rendement supérieur à 75 pour 100. C'est un liquide incolore qui bout à 225° et qui est solidifiable en cristaux fondant à 14°.

L'acide isobutylacétique (CH³)<sup>2</sup> CH<sup>2</sup>.CH<sup>2</sup>.CH<sup>2</sup>.CO<sup>2</sup>H fournit de même, avec un rendement réel voisin de 85 pour 100, la diisoamylcétone qui bout à 224°.

L'acide œnanthylique ou heptanoïque C'H<sup>14</sup>O<sup>2</sup> nous a donné, avec un rendement de 78 pour 100, la dihexylcétone C<sup>6</sup>H<sup>13</sup>. CO.C<sup>6</sup>H<sup>13</sup>, immédiatement solidifiable en cristaux qui fondent à 31°; elle bout à 258° (corr.). Uslak et Seekamp avaient indiqué 264° (¹), Fittig avait indiqué 253°-254° (²).

L'acide pélargonique ou nonylique normal, C<sup>0</sup>H<sup>18</sup>O<sup>2</sup>, a fourni avec un rendement pratique supérieur à 65 pour 100, la dioctylcétone

C8 H17. CO. C8 H17,

en cristaux brillants qui fondent à 48°.

Des résultats non moins satisfaisants sont obtenus dans la catalyse des acides arylforméniques issus de substitutions dans l'acide acétique, acide phénylacétique et homologues. Nous nous bornerons à indiquer le résultat fourni par l'acide phénylacétique, catalysé par entraînement dans un courant d'anhydride carbonique: il a donné, avec un rendement de 85 pour 100 du rendement théorique, la dibenzylcétone C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>. CH<sup>2</sup>. CO. CH<sup>2</sup>. C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>, isolée de suite en beaux prismes brillants qui fondent à 35° et bouillent à 329°.

· Acetones mixtes arylforméniques. - L'emploi de l'oxyde manganeux est

<sup>(1)</sup> USLAK et SEEKAMP, Ann. Chem. Pharm., t. CVIII, 1858, p. 179. (2) FITTIG, Ann. Chem. Pharm., t. CXVII, 1861, p. 80.

également très avantageux pour réaliser la catalyse simultanée d'un acide aromatique et d'un acide gras et préparer ainsi les acétones mixtes arylforméniques.

Dans le cas où l'on part de l'acide benzoïque, non atteint lui-même par la catalyse aux températures où est conduite la réaction, la méthode pratiquée avec un excès d'acide gras conduit à l'utilisation intégrale de l'acide benzoïque, l'excès d'acide gras fournissant l'acétone grasse symétrique correspondante généralement facile à séparer par fractionnement de l'acétone mixte.

Lorsque l'acide gras est d'un prix élevé, il y a intérêt à lui opposer un excès d'acide benzoïque, afin de réaliser l'utilisation à peu près totale de cet acide gras : l'acide benzoïque non utilisé est très facilement séparé par un traitement rapide à la lessive de soude.

L'hydrogénation directe de ces diverses acétones, réalisée sur le nickel vers 300°, les transforme aisément en hydrocarbure arylique correspondant, ainsi que l'a indiqué Darzens (¹), sans production d'hydrocarbure cyclohexanique.

Le mélange d'acide benzoïque et d'acide acétique (2<sup>mol</sup>, 5 à 3<sup>mol</sup>, 5), fournit très facilement l'acétophénone cristallisable; Darzens l'a, par hydrogénation, changée en éthylbenzène.

En partant de 1<sup>mol</sup> d'acide benzoïque et de 3<sup>mol</sup>, 5 d'acide propionique, nous avons isolé, à côté d'environ 1<sup>mol</sup> de diéthylcétone (bouillant à 102°), o<sup>mol</sup>, 91 de phényléthylcétone, C<sup>6</sup> H<sup>5</sup>. CO. C<sup>2</sup> H<sup>5</sup>, en cristaux qui fondent à 15° et bouillent à 216°. L'hydrogénation de cette dernière sur le nickel nous a donné le propylbenzène, bouillant à 157°.

De même à partir de 1<sup>mol</sup> d'acide benzoïque et de 3<sup>mol</sup> d'acide isobutyrique, nous avons isolé, à côté d'environ o<sup>mol</sup>, 75 de diisopropylcétone (bouillant à 123°), o<sup>mol</sup>, 94 de phénylisopropylcétone C<sup>6</sup> H<sup>5</sup>. CO.CH (CH<sup>3</sup>)<sup>2</sup>, bouillant à 218°. Par hydrogénation sur le nickel, nous l'avons changée en isobutylbenzène, bouillant à 170°.

Nous avons, dans des conditions semblables, à partir de l'acide benzoïque et des acides butyrique et isovalérique, préparé la phénylpropylcetone C° H³.CO.CH².CH².CH³, qui bout à 229°, la phénylisobutylcetone C° H³.CO.CH².CH (CH³)², qui bout à 235°. Par hydrogénation sur le nickel à 300°, elles nous ont donné respectivement le butylbenzène, bouillant à 183°, et l'isoamylbenzène, bouillant à 193°.

<sup>(1)</sup> DARZENS, Comptes rendus, t. 139, 1904, p. 868.

En partant de molécules égales d'acide benzoïque et d'acide caproïque normal C<sup>6</sup> H<sup>12</sup> O<sup>2</sup>, nous avons isolé o<sup>mol</sup>, 7 de phénylpentylcétone C<sup>6</sup> H<sup>5</sup>.CO.C<sup>5</sup> H<sup>11</sup>, en cristaux fondant à 27° et bouillant à 258°-260°, identique à l'acétone préparée par Schrœter au moyen du chlorure caproïque et du benzène en présence de chlorure d'aluminium (¹). L'hydrogénation sur le nickel à 300° nous a donné l'hexylbenzène C<sup>6</sup> H<sup>5</sup>.C<sup>6</sup> H<sup>13</sup>, bouillant à 215°.

A partir de 1<sup>mol</sup> d'acide œnanthylique C<sup>7</sup> H<sup>14</sup> O<sup>2</sup> et de 1<sup>mol</sup>, 1 d'acide benzoïque, nous avons préparé 0<sup>mol</sup>, 77 de phénylhexylcétone C<sup>6</sup> H<sup>5</sup>. CO. C<sup>6</sup> H<sup>13</sup>, qui bout à 273°-275°, et se prend dans la glace en cristaux qui fondent à 17°. Par hydrogénation sur le nickel à 300°, nous l'avons transformée en heptylbenzène C<sup>6</sup> H<sup>5</sup>. C<sup>7</sup> H<sup>15</sup>, bouillant à 240°.

Au moyen de 1<sup>mol</sup> d'acide caprylique C<sup>8</sup> H<sup>16</sup> O<sup>2</sup>, associée à 1<sup>mol</sup>, 2 d'acide benzoïque, nous avons isolé o<sup>mol</sup>, 78 de phénylheptylcétone C<sup>6</sup> H<sup>5</sup>. CO. C<sup>7</sup> H<sup>15</sup>, solidifiable en cristaux qui fondent à 22° et bouillent à 285°-290°, préparée antérieurement par la méthode de Friedel et Crafts à partir du chlorure de capryle (<sup>2</sup>). Hydrogénée sur le nickel, elle nous a donné l'octylbenzène, bouillant à 257°.

A partir de 1<sup>mol</sup> d'acide pélar gonique ou nonylique normal, C<sup>9</sup> H<sup>18</sup> O<sup>2</sup>, et de 1<sup>mol</sup>, 3 d'acide benzoïque, nous avons préparé o<sup>mol</sup>, 88 de phényloctylcétone, C<sup>6</sup> H<sup>5</sup>.CO.C<sup>8</sup> H<sup>17</sup>, en cristaux qui fondent à 46°; elle bout à 298°-300°. Elle n'avait jamais été décrite. Sa semi-carbazone fond à 115°. Par hydrogénation sur le nickel à 300°, elle a donné le nonylbenzène, C<sup>6</sup> H<sup>5</sup>.C<sup>9</sup> H<sup>19</sup>, liquide incolore qui bout à 275°, et qui n'avait pas été décrit jusqu'à présent.

De même en catalysant 1<sup>mol</sup> d'acide laurique C<sup>12</sup>H<sup>24</sup>O<sup>2</sup> avec 1<sup>mol</sup>, 6 d'acide benzoïque, nous avons isolé environ 1<sup>mol</sup> de phénylundécylcétone, C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>. CO.C<sup>14</sup>H<sup>23</sup>, en cristaux qui fondent à 47°.

A partir de r<sup>mol</sup> d'acide myristique ou tétradécanoïque C<sup>44</sup>H<sup>28</sup>O<sup>2</sup>, associée à 1<sup>mol</sup>, 8 d'acide benzoïque, nous avons obtenu r<sup>mol</sup> de phényltridécylcétone C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>.CO.C<sup>13</sup>H<sup>20</sup>, en beaux cristaux nacrés qui fondent à 55°, 5. Elle n'avait jamais été décrite. Sa semi-carbazone se présente en lames brillantes qui fondent à 75°.

En partant de 1<sup>mol</sup> d'acide stéarique C<sup>18</sup> H<sup>36</sup> O<sup>2</sup>, opposée à 2<sup>mol</sup>, 3 d'acide benzoïque, nous avons préparé la proportion sensiblement théorique de

<sup>(1)</sup> Schroeter, Ber. chem. Ges., t. XL, 1907, p. 1603.

<sup>(2)</sup> Meyer et Scharwin, Ber. chem. Ges., t. XXX, 1897, p. 1943.

phénylheptadécylcétone C<sup>6</sup> H<sup>5</sup>. CO.C<sup>17</sup> H<sup>35</sup>, qui fond à 59°. Elle avait été déjà isolée par Claus et Häfelin (¹).

Acétones mixtes diaryliques. — L'efficacité de l'oxyde manganeux n'est pas moindre quand on oppose l'acide benzoïque à l'acide phénylacétique ou à l'acide hydrocinnamique.

En partant de 1<sup>mol</sup> d'acide phénylacétique C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>. CH<sup>2</sup>. CO<sup>2</sup>H, associée avec 1<sup>mol</sup>, 3 d'acide benzoïque, nous avons préparé facilement environ o<sup>mol</sup>, 8 de phénylbenzylcétone, C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>. CO.CH<sup>2</sup>. C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>, en beaux cristaux fondant à 60°.

De même, en opérant avec 1<sup>mol</sup> d'acide β-phénylpropionique ou hydrocinnamique C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>.CH<sup>2</sup>.CH<sup>2</sup>.CO<sup>2</sup>H, et 1<sup>mol</sup>, 2 d'acide benzoïque, nous avons isolé à l'état cristallisé o<sup>mol</sup>, 7 de phénylbenzoyléthane

C6 H5.CO.CH2.CH2.C6 H5

qui fond à 72°.

MINÉRALOGIE. — Les latérites de Guinée. Note de M. A. LACROIX.

Le Mémoire que j'ai l'honneur d'offrir à l'Académie (²) est consacré aux observations que j'ai faites l'an dernier en Guinée sur la latérite. Cette question est d'une très grande importance, si l'on tient compte de ce fait que près de la moitié du continent africain est couverte d'un manteau latéritique et qu'il est possible, en partant de la côte de Guinée, d'atteindre le Niger et de voyager le long de celui-ci jusqu'aux limites orientales de la colonie et bien au delà sans quitter la latérite.

Malgré l'abondance des travaux publiés sur la latéritisation en général, l'accord est loin d'être fait, non pas seulement sur son origine, mais encore sur sa constitution même. Cette incertitude paraît surtout tenir aux méthodes qui ont été souvent appliquées dans cette étude. Il me paraît indispensable, pour arriver à des conclusions nettes (qui provisoirement doivent être limitées à la région considérée), d'étudier non pas seulement des échantillons isolés, même très nombreux, mais de suivre méthodiquement à la fois sur le terrain et dans le laboratoire, au point de vue miné-

<sup>(1)</sup> CLAUS et Häfelin, J. prakt. Chem., 2e série, t. LIV, p. 399.

<sup>(2)</sup> Les latérites de la Guinée et les produits d'altération qui leur sont associés (Nouvelles Archives du Muséum, 5° série, t. V, 1913, p. 255 à 355. Pl. X à XVII).

ralogique, aussi bien qu'au point de vue chimique, toutes les étapes de transformations depuis la roche fraîche jusqu'à la surface du sol. C'est cette méthode que j'ai adoptée et qui est particulièrement fructueuse en Guinée, grâce à la variété de sa constitution géologique; c'est ainsi que j'ai pu suivre les transformations des syénites néphéliniques, des gabbros, des diabases, des péridotites, des granites et de divers types de schistes cristallins, enfin d'alluvions.

Laissant de côté les questions de détail et la discussion des travaux antérieurs, je donnerai ici le résumé de quelques-unes de mes conclusions.

Les phénomènes d'altération atmosphérique des roches silicatées alumineuses de la Guinée, partout où il est possible d'en suivre tous les stades, présentent une remarquable continuité; ils conduisent à un terme unique au point de vue chimique, caractérisé par l'élimination des alcalis, de la chaux, de la magnésie et de la silice de la roche initiale, quelle qu'elle soit, et par la persistance d'hydrates d'alumine et de fer (peroxydé), accompagnés par une petite quantité d'acide titanique. Cette roche définitive est la latérite, telle qu'elle a été définie (au point de vue chimique) aux Seychelles par M. Max Bauer; mais est obtenue suivant les cas par des voies différentes qui entraînent comme conséquence des variations minéralogiques et structurelles importantes du produit final. J'ai été conduit à distinguer, à partir de la roche intacte, deux zones superposées passant progressivement l'une à l'autre, la zone de départ, puis la zone de concrétion.

La zone de départ est essentiellement caractérisée par la persistance de la structure originelle et l'élimination de la plupart des éléments, dont la disparition caractérise le phénomène. Trois modalités doivent être distinguées.

Dans le premier mode (¹) (latérites gibbsitiques), qui prédomine dans l'altération des gabbros, des diabases, des syénites néphéliniques, les caractéristiques de l'état final sont fixées dès le début, aussi bien au point de vue chimique que minéralogique. La transformation est brusque, on peut toucher le contact de la roche absolument fraîche et de la partie dans laquelle il ne reste plus aucun minéral intact. Dans de semblables roches, les rapports de TiO², Fe²O³, Al²O³ sont d'abord exactement ou sensiblement les mêmes que dans la roche intacte, mais, très rapidement, la proportion du fer diminue, par suite de son entraînement dans les régions supérieures, et

<sup>(1)</sup> C'est celui que j'ai antérieurement signalé en Guinée et qui y a été ensuite étudié par MM. J. Chautard et P. Lemoine.

ensuite la teneur en alumine augmente par rapport à celle du titane; voilà pour les caractéristiques chimiques.

Le trait essentiel au point de vue minéralogique réside dans la transformation des feldspaths en hydrargillite, qui reste sur le cadavre du minéral détruit ('); la composition initiale des feldspaths (alcalins ou calcoalcalins) est sans influence sur le résultat et la marche de l'altération; en même temps des produits colloidaux épigénisent les autres minéraux.

Un second mode est caractéristique de l'altération des péridotites; les silicates ferromagnésiens, qui constituent surtout celles-ci, se décomposent comme dans les gabbros en ne fournissant que des produits colloïdaux

ferriques plus ou moins alumineux.

Le troisième mode s'observe aux dépens des micaschistes et aussi des granites; il se distingue essentiellement du premier en ce que l'altération n'est pas brusque, sans phase intermédiaire; elle est progressive et son évolution est si ménagée que la roche intacte est souvent invisible, jusqu'à 60<sup>m</sup> de profondeur; par suite, la structure initiale est longtemps conservée, bien que la cohésion de la roche soit profondément modifiée. Dans le cas des micaschistes et des gneiss, les micas sont peu à peu privés de leurs alcalis; en même temps qu'une quantité d'eau de plus en plus grande est fixée. Il se produit de la kaolinite ou des silicates d'alumine colloïdaux mélangés à une quantité croissante d'hydrate d'alumine colloïdal : cette portion du phénomène a été très bien étudiée par M. Arsandaux. Ces produits d'altération ne sauraient être désignés sous le nom de latérites : ce sont des kaolins ou des argiles à la base, se transformant progressivement en kaolins et en argiles latéritiques.

Dans la zone de concrétion, la structure originelle a disparu; le phénomène de départ s'achève: peu sensible dans le cas des latérites gibbsitiques de gabbros et de syénites, puisque, dès le début, celles-ci ont été privées de la plus grande partie des éléments devant disparaître, il prend une plus grande importance dans le cas des micaschistes, mais toujours on voit de plus en plus s'accentuer un fait déjà évident dans la zone précédente : l'émigration du fer vers la surface, où il se concentre sous forme de limonite à structure cristalline ou de stilpnosidérite colloïdale, puis des phénomènes de concrétion, conduisant souvent à la séparation du fer et de l'alumine, se manifestent avec une importance croissante pour atteindre leur maximum tout à fait à la surface et déterminer la production de la

<sup>(1)</sup> Ce mode de transformation a été pour la première fois signalé par M. Max Bauer.

cuirasse (¹) résistante, dans laquelle l'hydroxyde de fer joue le rôle de ciment et peut devenir assez abondant pour constituer un minerai de fer. La production d'une cuirasse continue est liée à des conditions topographiques particulières (bowals ou plateaux plus ou moins horizontaux).

Si la concentration superficielle du fer saute aux yeux, la mobilité de l'alumine, pour être moins apparente, n'est pas moins réelle; l'analyse chimique permet de la démontrer, l'examen au microscope d'en suivre les détails; c'est ainsi que j'ai pu décrire toute une série de types pétrographiques holocristallins remarquables, constitués uniquement ou presque uniquement par de l'hydrargillite et qui présentent une cristallinité et une structure comparables à celles des microgranites. Ces latérites (gibbsitiques) extrêmement cristallines se rencontrent exclusivement dans la zone de concrétion faisant suite aux roches résultant du premier mode de latéritisation décrit plus haut (altération des syénites néphéliniques, des gabbros, des diabases). Par contre, la caractéristique de la zone de concrétion recouvrant les kaolins et les argiles latéritiques réside dans ce que l'hydrate d'alumine, qui peu à peu se forme aux dépens du silicate alumineux, y existe à l'état colloïdal; ce sont là les seules latérites qu'il soit légitime de comparer à tous égards aux bauxites. Quand on y rencontre de l'hydrargillite, il est facile de voir que celle-ci est d'origine secondaire; la démonstration de cette origine peut en être donnée en particulier dans des types à structure pisolitique, dont j'ai cherché à préciser la constitution et le mode de formation, en discutant les causes vraisemblables de la différence de l'état (cristallin ou colloïdal) de l'hydrate de l'alumine dans les différentes catégories de latérites de la zone de concrétion.

J'ai été conduit ensuite à étudier la composition minéralogique et chimique des latérites alluvionnaires, formées par le transport de débris de latérites et celle de la latérite d'alluvions constituée par la ferruginisation et l'hydrolysation d'alluvions modernes. J'ai réuni en outre une série d'observations sur les conditions dans lesquelles la latérite peut se produire et celles dans lesquelles elle ne se forme pas; j'ai montré enfin qu'il existe en Guinée des latérites d'âge varié.

<sup>(1)</sup> Ce que j'appelle la cuirasse comprend ce que les auteurs ayant écrit sur l'Afrique ont appelé le conglomérat ferrugineux, mais ce terme est impropre, car la structure conglomératique, dont j'ai cherché à préciser les détails et l'origine, n'est qu'un cas particulier d'un phénomène plus général.

PHYSIQUE DU GLOBE. — L'azote brut (azote + gaz rares) dans les mélanges gazeux naturels. Note de MM. Charles Moureu et Adolphe Lepape.

1. Il est impossible, en considérant dans leur ensemble les nombreux faits relatifs à l'azote brut (azote + gaz rares) qui ont été rapportés dans nos publications antérieures (1), de ne pas apercevoir l'étroite analogie de composition qui s'en dégage entre l'azote brut des grisous ou autres mélanges naturels riches en gaz combustibles, d'une part, et celui des gaz thermaux, d'autre part. Partout l'azote brut a la même composition qualitative : azote, hélium, néon, argon, krypton, xénon. Partout la proportion d'azote est largement prédominante; partout également les deux gaz rares les plus abondants sont l'argon et l'hélium, devant lesquels le krypton et le xénon sont toujours, et le néon presque toujours, négligeables. Partout encore nous trouvons que les rapports krypton-argon sont voisins les uns des autres, ainsi que les rapports xénon-argon et xénon-krypton, et aussi ceux de chacun de ces gaz avec l'azote. Dans les diverses catégories de mélanges gazeux, enfin, nous constatons la même irrégularité dans les rapports entre l'hélium, d'un côté, et, de l'autre, l'azote, l'argon, le krypton et le xénon (2), contrastant manifestement avec la fixité des rapports mutuels de ces derniers éléments.

Une telle ressemblance ne peut se comprendre que si tous ces azotes bruts ont une origine commune.

Considérons, en effet, pour fixer les idées, l'azote brut des grisous et celui des gaz thermaux. Si ces deux azotes bruts avaient une origine diffé-

<sup>(1)</sup> Ch. Moureu, Recherches sur les gaz rares des sources thermales; leurs enseignements concernant la Radioactivité et la Physique du Globe (Journal de Chim. phys., t. XI, 1913, p. 63-154). Dans ce Mémoire se trouvent exposées en détail les recherches que M. Moureu a publiées sur les gaz thermaux depuis 1902, avec, depuis 1906, la collaboration, successivement, de M. Robeit Biquard (1906-1908), puis de M. Adolphe Lepape (depuis 1908). — Ch. Moureu et A. Lepape, Les gaz rares des grisous (Comptes rendus, t. 153, p. 847); Sur les rapports des gaz rares entre eux et avec l'azote dans les grisous (Comptes rendus, t. 153, p. 1043); Hélium des grisous et radioactivité des houilles (Comptes rendus, t. 158, p. 598). — Erratum: Dans notre dernière Note [Hélium des grisous et radioactivite des houilles (Comptes rendus, t. 158, 2 mars 1914, p. 598)], on est prié de lire, au Tableau de la page 601, 5° colonne: < 0, 2, au lieu de < 0,02.

<sup>(2)</sup> Nous rappelons que les données quantitatives précises nous manquaient en ce qui concerne le néon.

rente, la similitude dans la composition qualitative pourrait, à la grande rigueur, se concevoir; mais comment s'expliquerait-on la constance des rapports mutuels entre l'azote, l'argon, le krypton et le xénon dans tous ces mélanges? Il faut donc que l'origine des azotes bruts soit commune.

2. Une des consequences de cette manière de voir est que l'azote des grisous ne peut provenir de la houille. S'il en était ainsi, en effet, la houille devrait être la source de tous les azotes bruts, puisque les azotes bruts ont tous nécessairement la même origine; et l'azote, avec les gaz rares, dont il resterait à trouver la provenance, devrait donc passer des houilles grisouteuses dans les sources thermales. Or, cela est inadmissible, attendu que les terrains houillers ne constituent qu'une minime fraction de l'écorce terrestre, et qu'il y a des sources thermales dans toutes les contrées, houillères ou non. L'azote des grisous n'est donc pas issu de la houille. C'est de l'azote minéral, qui, sans aucun doute possible, vient d'ailleurs, ainsi que les gaz rares qui l'accompagnent (¹).

On prouverait par le même raisonnement que l'azote des gaz de pétrole a également une origine minérale et que, comme les gaz rares, il vient aussi d'ailleurs.

On peut donc dire que chaque valeur des rapports mutuels entre l'azote, l'argon, le krypton et le xénon, sensiblement la même dans les divers mélanges gazeux naturels, caractérise l'azote brut de tous ces mélanges et en est comme la marque de fabrique. L'air atmosphérique, rappelons-le, ne fait pas exception à la règle, puisque les divers rapports y présentent des valeurs voisines de celles qu'on trouve dans les mélanges souterrains. Et l'analogie qui apparaît, à ce point de vue, entre l'atmosphère externe et l'atmosphère interne de la Terre, ne laisse pas que d'être fort suggestive (2).

3. Cet azote brut, dont nous venons ainsi de prouver la communauté d'origine pour tous les mélanges gazeux naturels, d'où provient-il?

<sup>(1)</sup> Th. Schlæsing fils (Annales des Mines, livraison de janvier 1897) était arrivé à conclure également que l'azote des grisous ne pouvait être issu de la houille. Il pensait qu'il provenait de l'atmosphère : la houille aurait emprisonné de l'air en donnant naissance au grisou. Nous proposerons plus loin (en 3) une autre explication.

<sup>(2)</sup> Observons que l'azote brut de l'air atmosphérique s'écarte de la plupart des azotes bruts des mélanges souterrains par sa faible teneur en hélium (160000).

Nous remonterons ici encore, comme nous l'avons fait lorsque nous nous sommes proposé d'expliquer la constance de nos rapports, jusqu'à la nébuleuse solaire (1).

La masse gazeuse incandescente devait être un mélange relativement homogène dans ses différentes parties. Le fragment constitutif de la Terre s'étant détaché, celle-ci comprend bientôt trois régions concentriques: une masse en fusion, une écorce solide hétérogène et l'atmosphère gazeuse. Au cours de l'évolution continue de la planète, tandis que les autres éléments contractaient des combinaisons mutuelles, les gaz rares, en vertu de leur inertie chimique, et aussi en grande partie l'azote, élément relativement inerte, sont demeurés libres; et comme ils sont difficilement liquéfiables, ils ont conservé l'état gazeux; et leurs rapports quantitatifs mutuels, dans l'atmosphère externe comme dans les mélanges gazeux souterrains qui furent emprisonnés ou occlus dans les roches de l'écorce au moment de sa solidification, ont dû se maintenir peu différents de ce qu'ils étaient au début (²).

Bref, notre azote brut (azote + gaz rares) a gardé intact son cachet d'origine depuis l'époque de la nébuleuse jusqu'à nos jours.

4. L'azote brut occlus est susceptible d'être dégagé par diverses causes, parmi lesquelles l'action des eaux profondes n'est sans doute pas la moins importante (\*). Celui qui est emprisonné dans des poches plus ou moins volumineuses peut être libéré sous l'influence de mouvements d'ensemble ou locaux de l'écorce: tremblements de terre, éruptions volcaniques, etc., amenant des ruptures et des dislocations. Quels que soient les mécanismes, l'azote brut, une fois mis en liberté, se répandra de proche en proche, à travers les fissures, entraîné par les eaux, par diffusion, etc., dans les différents milieux de l'écorce. Il pénétrera, notamment, dans la houille, et ira se mêler au méthane du grisou. Il rencontrera également les pétroles, et, avec les hydrocarbures de ces derniers, il s'échappera dans l'atmosphère. On prévoit ainsi que tous les gaz issus du sein de la terre: gaz thermaux,

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 27 mars 1911.

<sup>(2)</sup> Hormis en ce qui regarde l'hélium, dont nous savons qu'il y a production continue aux dépens des corps radioactifs dans l'écorce terrestre, et qui est plus ou moins abondant dans les mélanges souterrains, par rapport aux autres gaz inertes, suivant la nature des terrains traversés.

<sup>(3)</sup> Armand Gautier a émis l'idée que la plus grande partie des gaz thermaux doit provenir du noyau terrestre incandescent (Revue scientifique, 2 et 7 novembre 1907).

grisous, gaz de pétroles, gaz volcaniques, etc., devront contenir une certaine proportion de cet azote brut, et c'est là une prévision que l'expérience vérifie complètement.

5. L'azote brut des mélanges naturels, nous ne saurions trop le répéter, se reconnaît partout et toujours à sa marque de fabrique : l'inertie chimique de l'azote, de l'argon, du krypton et du xénon, et la propriété que possèdent ces gaz d'être difficilement liquéfiables, font que chacun de leurs rapports quantitatifs mutuels présente, dans les différents mélanges, une valeur toujours voisine de la valeur moyenne correspondante. Cette loi de constance ne peut être altérée que par des processus physiques : occlusion, dissolution, diffusion, etc., c'est-à-dire entre des limites peu étendues. Nous avons observé, en fait, quelques écarts relativement notables dans les grisous. Cela n'a rien qui doive nous surprendre, puisque le charbon est une matière susceptible d'absorber les différents gaz dans des proportions fort inégales et, par suite, de leur faire subir un véritable fractionnement ('). Ailleurs, le fractionnement naturel peut être opéré par diffusion, par dissolution, etc.; et les effets produits varieront suivant les conditions de température et de pression, suivant la nature du solvant, etc.

A la réflexion, on voit donc que ce serait la constance rigoureuse des rapports qui devrait plutôt nous surprendre.

6. La destinée de l'argon et de ses congénères, dans la Nature, ressort clairement de tout ce qui précède. Ils occupent vis-à-vis des autres éléments une situation toute privilégiée. Leur complète inertie, qui les place, pour ainsi dire, en marge de la Chimie, leur permet de résister, en restant sains et saufs, à tous les cataclysmes de l'Astronomie et de la Géologie. Grâce, en outre, à la propriété dont ils jouissent d'être difficilement liquéfiables, ils ont accès dans tous les fluides et dans toutes les atmosphères, où les cinq membres de la famille voyagent librement et toujours de compagnie. Un autre gaz, sinon absolument, du moins relativement inerte, l'azote, les accompagne partout : il est leur diluant constant.

Nombreuses et importantes sont les lacunes expérimentales qu'on aperçoit de tous côtés quand on médite un aussi vaste sujet. Nous nous efforcerons de les combler dans la mesure du possible.

<sup>(1)</sup> On se souvient que c'est précisément sur cette propriété que reposent nos méthodes de détermination qualitative et quantitative des différents gaz rares.

Le Prince Bonaparte fait hommage à l'Académie d'un Mémoire qu'il vient de publier et dans lequel il étudie deux importantes collections de Fougères d'Afrique faisant partie de l'Herbier du Muséum.

CUIMIE MINÉRALE. — Sur le tétroxyde de potassium. Note de M. R. de Forcrand.

J'ai fait connaître, il y a quatre ans (') les résultats de mes expériences sur la chaleur de formation du tétroxyde de cæsium, expériences faites sur des échantillons qu'avait bien voulu me confier M. Rengade.

Elles montraient que le passage du protoxyde Cs<sup>2</sup> O au tétroxyde Cs<sup>2</sup> O<sup>4</sup> dégage + 58<sup>Cal</sup>, 76.

Des résultats de ce genre n'ayant d'intérêt qu'autant qu'ils permettent des comparaisons, je me suis proposé d'étendre ces expériences aux autres tétroxydes alcalins.

Or, en fait, la préparation du tétroxyde de sodium est impossible directement. D'autre part, il est à prévoir que la stabilité du tétroxyde de rubidium sera intermédiaire entre celle des oxydes correspondants K<sup>2</sup>O<sup>4</sup> et Gs<sup>2</sup>O<sup>4</sup>.

C'est donc l'étude du tétroxyde de potassium que j'aie eu en vue tout d'abord.

I. Ce composé  $K^2O^4$  a été signalé et préparé à plusieurs reprises par des méthodes différentes.

Déjà Gay-Lussac et Thénard l'obtenaient en faisant brûler le potassium dans un excès d'air sec. Ce procédé a été perfectionné en 1861 par Vernon-Harcourt (2), et ses résultats furent confirmés en 1894 par W. Holt et W.-E. Sims (3).

Le même tétroxyde a été préparé par M. Joannis (') au moyen de l'oxygène en excès agissant à froid sur le potassammonium.

C'est la méthode de Vernon-Harcourt qui m'a donné le plus commo-

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 150, 1910, p. 1399.

<sup>(3)</sup> J. Chem. Soc., t. XV, 1861, p. 276.

<sup>(3)</sup> J. Chem. Soc., t. LXV, 1894, p. 432.

<sup>(4)</sup> Ann. Chim. Phys., 8c série, t. VII, 1906.

dément les résultats les plus satisfaisants. Il n'est même pas utile de chauffer le potassium dans une nacelle d'argent, et l'on peut opérer directement sur le métal fondu dans un ballon de verre. On le chauffe d'abord à 180°-200° dans un courant d'azote pur et sec, qu'on remplace peu à peu par de l'air, puis par de l'oxygène secs. Il faut évidemment éviter les moindres traces d'humidité.

Si l'opération est conduite assez lentement, et sans dépasser 200°, il n'y a pas inflammation. Il reste une matière solide, d'un beau jaune de soufre, formant des mamelons poreux au fond du vase et sur les parois; c'est K<sup>2</sup>O<sup>4</sup>.

On n'évite jamais complètement la production de fumées blanches qui se condensent dans les tubes placés à la suite sous forme de poudre impalpable, à peine jaunâtre, extrêmement hygroscopique. Cette matière a été plusieurs fois signalée, mais on n'est pas d'accord sur sa nature. Je me suis assuré qu'elle n'est autre chose que le tétroxyde  $K^2O^4$ , qui apparaît, grâce à son état de division extrême, presque incolore et encore plus avide d'eau que les mamelons jaunes poreux qui restent dans le ballon.

Cependant cette substance jaune contient encore quelques grains noirs de potassium non oxydé; on doit alors la chauffer de nouveau, pendant plusieurs heures, à 200°-230°, dans un courant d'oxygène sec.

II. C'est ce produit, dont l'analyse correspond à K<sup>2</sup>O<sup>4</sup>, très sensiblement (¹), que j'ai dissous dans le calorimètre, en employant comme dissolvant de l'acide sulfurique très étendu pris en quantité un peu plus que suffisante pour former du sulfate acide de potassium.

Théoriquement, il devrait se produire 1<sup>mol</sup> d'eau oxygénée, mais, en réalité, il s'en détruit toujours un peu et l'on doit doser immédiatement dans la liqueur, l'eau oxygénée non décomposée (les <sup>5</sup>/<sub>6</sub> environ dans mes expériences), et tenir compte de cette réaction secondaire, en comptant 23<sup>cal</sup>, 06 par molécule d'eau oxygénée détruite. On dose aussi le potassium, à la fois alcalimétriquement et à l'état de sulfate anhydre.

<sup>(1)</sup> En réalité, tandis que la formule K<sup>2</sup>O<sup>4</sup> correspond à 55 pour 100 de potassium, on trouve toujours de 55,5 à 56 pour 100 de métal, la substance retenant pendant longtemps  $\frac{1}{30}$  environ de potassium libre, mais il est facile d'en tenir compte. On ne pourrait éliminer complètement le métal libre qu'en prolongeant encore l'action de l'oxygène. Mais on s'expose alors à introduire quelques traces d'humidité, avec formation de potasse KOH, dont la présence a aussi pour effet d'augmenter la teneur en potassium.

J'ai opéré vers + 18°, et obtenu, toutes corrections faites,

$$K^2O^4$$
 sol.  $+ 2SO^4H^2$  diss.  $= 2KHSO^4$  diss.  $+ H^2O^2$  diss.  $+ O^2$  gaz  $+ 34^{Cal}$ , 15 (1).

ce qui conduit aux valeurs suivantes:

$$K^2 \text{ sol.} + O^4 \text{ gaz} = K^2 O^4 \text{ sol.} + 133^{\text{cal}}, 74,$$
  
 $K^2 O \text{ sol.} + O^3 \text{ gaz} = K^2 O^4 \text{ sol.} + 46^{\text{cal}}, 94,$ 

en adoptant, pour K<sup>2</sup> + O, le nombre + 86<sup>Cal</sup>, 80 de M. Rengade.

III. Comparaisons. — On voit immédiatement que ces deux valeurs sont plus faibles que celles fournies par le cæsium : + 141,46 et + 58,76.

Et comme le rubidium donne constamment des nombres qui sont à très peu près la moyenne entre ceux des deux métaux voisins, on peut écrire

Rb<sup>2</sup> sol. + O<sup>4</sup> gaz = Rb<sup>2</sup> O<sup>4</sup> sol. + 
$$137^{Gal}$$
, 60,  
Rb<sup>2</sup> O sol. + O<sup>3</sup> gaz = Rb<sup>2</sup> O<sup>4</sup> sol. +  $54^{Gal}$ , 10.

On peut même aller plus loin et déduire de ces résultats ceux qui seraient relatifs au sodium, avec plus de réserves cependant. On sait, en effet, que si le sodium a, parmi les métaux alcalins, une allure un peu spéciale, il forme pourtant avec K, Rb et Cs une série assez régulière. Si donc la chaleur totale d'oxydation (passage de M² à M²O⁴) diminue de 3<sup>Cal</sup>, 8 environ pour chaque métal du cæsium au potassium, on appliquera provisoirement la même règle au sodium, ce qui donnera

$$Na^2 sol. + O^4 gaz = Na^2 O^4 sol. + 130^{cal}$$
, o environ,

et, par suite,

$$Na^2O$$
 sol.  $+O^3$  gaz  $=Na^2O^4$  sol.  $+29^{Cal}$ , 3 environ.

Il résulte de ces nombres que, tandis que la chaleur de formation du protoxyde va en diminuant lorsque le poids atomique du métal augmente (100,7; 86,8; 83,5 et 82,7 d'après M. Rengade), au contraire, la chaleur de suroxydation totale (passage de M<sup>2</sup>O à M<sup>2</sup>O<sup>4</sup>) augmente progressivement (29,3; 46,94; 54,10; 58,76).

On sait d'ailleurs qu'il en est de même pour les métaux alcalino-terreux, dont le terme le plus oxydé est le bioxyde; pour eux aussi, la chaleur de

<sup>(1)</sup> J'ai obtenu, dans cinq expériences, les nombres: 32,82; 32,86; 34,97; 35,55; 34,55, dont la moyenne est 34,15. Dans le dernier cas, le tétroxyde avait été fondu, et c'est l'expérience que je crois la meilleure.

formation du protoxyde diminue du calcium au baryum, tandis que la chaleur de suroxydation augmente.

Il en résulte une compensation partielle qui fait que, dans chaque série, la chaleur d'oxydation totale (de M² à M²O⁴ ou de M à MO²) ne varie pas beaucoup d'un terme à l'autre et dans les deux séries.

Toutefois, comme cette compensation n'est pas complète, les nombres relatifs à la chaleur d'oxydation totale ne sont pas absolument constants; en fait, ils diminuent du calcium au haryum, tandis qu'ils augmentent du sodium au cæsium, et précisément de la même quantité.

Quant au sodium, on sait que si l'on a pu préparer son trioxyde (méthode de M. Joannis), il n'a pas fourni jusqu'ici de tétroxyde et même l'oxydation directe ne donne pas le trioxyde et s'arrête au bioxyde. Ce fait s'explique fort bien avec les nombres que j'admets. En effet, nous disposons seulement de 29<sup>Cal</sup>, 3 pour la fixation de trois atomes d'oxygène sur Na<sup>2</sup>O. Or, on sait que le passage de Na<sup>2</sup>O à Na<sup>2</sup>O<sup>2</sup> dégage + 19<sup>Cal</sup>, o3. Il ne reste donc que + 10<sup>Cal</sup>, 27 pour les deux autres atomes, soit en moyenne + 5<sup>Cal</sup> par atome (¹). S'il existe de pareils suroxydes Na<sup>2</sup>O<sup>3</sup> ou Na<sup>2</sup>O<sup>4</sup>, ils doivent être par suite très instables et leur point de dissociation est voisin de 200° C. Ils ne peuvent donc se produire par oxydation directe dans les conditions où se forment K<sup>2</sup>O<sup>4</sup> ou Cs<sup>2</sup>O<sup>4</sup>.

A fortiori, il est évident que les métaux alcalino-terreux (et, à la limite, le radium) ne sauraient donner directement ni des tétroxydes ni même des trioxydes.

Je préciserai prochainement ces comparaisons en étudiant le trioxyde de potassium.

MÉDECINE. — Essai de traitement de l'épilepsie dite essentielle par le venin de crotale. Note (2) de MM. A. CALMETTE et A. MÉZIE.

L.-E. Self, de Clairette (Texas), a relaté l'histoire d'un épileptique dont les attaques cessèrent à la suite d'une morsure de crotale. Ralph. H. Spangler (3), de Philadelphie, eut alors l'idée d'essayer de traiter des comitiaux

<sup>(1)</sup> En réalité, le troisième atome d'oxygène doit dégager un peu plus de chaleur que le quatrième; on doit donc avoir environ  $+7^{\text{Cal}}$ , o pour  $\text{Na}^2\text{O}^2 + \text{O}$  et à peu près  $+3^{\text{Cal}}$ , 25 pour  $\text{Na}^2\text{O}^3 + \text{O}$ .

<sup>(2)</sup> Communiquée dans la séance du 9 mars 1914.

<sup>(3)</sup> R.-H. Spangler, New York Med. Journ., 3 septembre 1910 et 4 octobre 1913.

par injection sous cutanée de venin de Crotalus horridus, qu'il désigne sous le nom de crotaline. Après la publication de ces premières tentatives, Fackenheim (1) fit des essais analogues avec le même produit que lui fournit Spangler sous forme de solution dans l'eau distillée glycérinée.

Ayant eu connaissance de ces faits, nous avons entrepris, depuis le mois d'octobre 1911, d'observer les effets d'injections répétées, à doses progressivement croissantes, de venin de *Crotalus adamanteus* sur l'épilepsie essentielle.

Nos expériences ont été effectuées avec des solutions de venin sec, dissous dans l'eau salée physiologique et filtrées à la bougie Chamberland stérile. Cette filtration retient une quantité variable (en moyenne un quart) de la substance toxique, selon la concentration de la solution.

Les doses injectées par voie intramusculaire ont été de 3 de milligramme à 15 mg. Nous les avons augmentées progressivement en nous basant sur l'intensité des réactions produites et sur les résultats obtenus.

Les injections étaient faites deux fois par semaine, à la face externe du bras. Elles provoquent un œdème blanc, dur, douloureux, qui disparaît au bout de 4 ou 5 jours. Nous n'avons jamais observé de phénomènes anaphylactiques, même après la reprise du traitement cessé pendant plus d'un mois, puis repris ultérieurement.

Nous avons recherché, sans succès, dans le sérum de nos malades traitées, la présence d'anticorps par la déviation du complément.

Nos sujets sont tous des femmes aliénées, quelques-unes héréditaires. La plupart, dégénérées physiquement, présentaient un état général médiocre au début du traitement. Elles n'ont pas suivi de régime spécial. Aucun médicament ne leur a été administré.

I. F..., Julienne, 20 ans. Assez bon état. N'a pas cessé d'ètre traitée depuis le 6 janvier 1912. A reçu de  $\frac{3}{40}$  à  $15^{\rm mg}$ .

Avant le traitement : 1910, 557 crises; 1911, 648 crises. Pendant le traitement : 1912, 170 crises; 1913, 148 crises. Différence par rapport à 1911 : 73,6 et 77,1 pour 100.

II. T..., Marie, 27 ans. Tuberculeuse. Traitée du 6 janvier au 30 novembre 1912. A reçu de  $\frac{3}{10}$  à  $2^{mg}$ .

Avant le traitement: 1910, 362 crises; 1911, 326 crises.

Pendant le traitement : 1912, 144 crises. Différence par rapport à 1911 : 55,8 pour 100.

<sup>(1)</sup> FACKENHEIM, Münch. Med. Woch., 29 août 1911, nº 35.

III. F..., Louise, 28 ans. Assez bon état. Traitement du 6 janvier au 30 septembre 1912. A reçu de  $\frac{3}{10}$  à  $2^{mg}$ .

Avant le traitement : 1911, 154 crises.

Pendant le traitement : 1912, 83 crises.

Différence par rapport à 1911: 46,1 pour 100.

IV. D..., Hortense, 30 ans. Mauvais état. Traitement: 1° du 6 janvier au 30 septembre 1912, reçoit de  $\frac{3}{10}$  à 2<sup>mg</sup>; 2° traitement du 1<sup>er</sup> mars au 1<sup>er</sup> juillet 1913; reçoit de  $\frac{3}{10}$  à 5<sup>mg</sup>; 3° n'a pas cessé d'être traitée depuis le 1<sup>er</sup> octobre 1913; a reçu jusqu'à 15<sup>mg</sup>.

Avant le traitement : 1910, 101 crises; 1911, 116 crises.

Pendant le traitement avec interruption: 1912, 82 crises; 1913, 137 crises.

Différence par rapport à 1911: 29,3 pour 100; 15,4 pour 100.

V. D..., Louise, 31 ans. Bon état. N'a pas cessé d'être traitée depuis le 5 janvier 1912. A reçu de  $\frac{3}{10}$  à  $15^{\rm mg}$ .

Avant le traitement : 1910, 503 crises; 1911, 577 crises.

Pendant le traitement : 1912, 221 crises; 1913, 202 crises.

Différence par rapport à 1911: 61,6 pour 100; 64,9 pour 100.

VI. G..., Amanda, 34 ans. État médiocre. Traitement : 1° du 13 février au 24 avril; reçoit  $\frac{3}{10}$  à 2<sup>mg</sup>; 2° reprise sans arrêt depuis le 2 octobre 1913. A reçu jusqu'à 15<sup>mg</sup>.

Avant le traitement : 1912, 485 crises.

Pendant le traitement : 1913, 314 crises.

Différence par rapport à 1912: 35,2 pour 100.

VII. B..., Joséphine, femme B..., 37 ans. État médiocre. Traitement du 6 janvier au 27 juin 1912. Reçoit de  $\frac{3}{10}$  à  $1^{mg}$ , 5.

Avant le traitement : 1910, 132 crises; 1911, 209 crises.

Pendant le traitement : 1912, 216 crises; après 1913, 120 crises.

Différence par rapport à 1911: 3,2 pour 100; 42 pour 100.

VIII. C..., Marie, femme L..., 42 ans. État satisfaisant. Traitement du 6 janvier au 28 mars 1912. Reçoit de  $\frac{3}{10}$  à 1 mg, 5.

Avant le traitement : 1911, 210 crises.

Pendant le traitement : 1912, 203 crises.

Différence par rapport à 1911: 3,30 pour 100.

1X. M..., Ismérie, 42 ans. État médiocre. Traitement du 6 janvier au 1er avril 1912. Reçoit de  $\frac{3}{10}$  à 1<sup>mg</sup>, 5.

Avant le traitement: 1910, 177 crises; 1911, 168 crises.

Pendant le traitement : 1912, 106 crises.

Après le traitement : 1913, 112 crises.

Différence par rapport à 1911: 36,9 et 33,3 pour 100.

X. B..., Angélique, 60 ans. État satisfaisant. Traitement du 6 janvier au 30 novembre 1912. Reçoit de  $\frac{3}{10}$  à  $2^{mg}$ .

Avant le traitement: 1910, 343 crises; 1911, 289 crises.

Pendant le traitement : 1912, 220 crises. Après le traitement : 1913, 196 crises.

Différence par rapport à 1911: 23,8 et 33,3 pour 100.

XI. L..., Flore, 65 ans. Assez bon état. Traitement du 6 janvier au 27 juin 1912. Reçoit de  $\frac{3}{10}$  à 1<sup>mg</sup>, 5.

Avant le traitement: 1910, 463 crises; 1911, 440 crises.

Pendant le traitement : 1912, 366 crises.

Après le traitement: 1913, 145 crises.

Différence par rapport à 1911: 16,8 et 67 pour 100.

Il ressort de ces observations que le venin de crotale a presque toujours une action utile dans l'épilepsie dite essentielle. Cette action paraît en rapport avec l'âge et l'état des malades. Les sujets plus jeunes et les mieux portants paraissent en retirer le plus de profit. Les crises ne sont pas groupées; elles sont arrêtées dans leur progression, ou accélérées dans leur diminution. Leur nombre reste stationnaire ou continue parfois à diminuer après la cessation du traitement.

Pour contrôler nos résultats, nous avons pris comme témoins trois épileptiques auxquelles nous avons injecté, aux mêmes doses et dans des conditions similaires, du venin chauffé à 100° pendant 5 minutes au moins, donc débarrassé de la presque totalité de ses albumines et dépourvu de toxicité.

- XII. S..., Jeanne, 18 ans. Assez bon état. Traitée depuis le 24 avril 1913. Moyenne des crises pendant 4 mois : 1° avant le traitement : 12,5; 2° pendant les quatre derniers mois : 11,5.
- XIII. G..., Henriette, 27 ans. Bon état. Traitée depuis le 24 avril 1913. Moyenne des crises pendant 4 mois : 1° avant le traitement : 19,7: 2° pendant les quatre derniers mois : 20,2.
- XIX. C..., Octavie, 40 ans. Bon état. Traitée depuis le 24 avril 1913. Moyenne des crises pendant 4 mois : 1° avant le traitement : 10,7; 2° pendant les quatre derniers mois : 7.

Le régime des crises de ces malades témoins ne paraît pas avoir été modifié; c'est donc bien le venin qui agit. Mais le mécanisme intime de ses effets favorables nous paraît pour le moment impossible à préciser.

R.-H. Spangler est convaincu que le venin « fait une profonde impression sur le système nerveux »; il n'a observé « aucun effet hémolytique », mais une tendance à l'éosinophilie. Pour Fackenheim « la crotaline n'agit pas seulement sur le système nerveux central et son impressionnabilité, mais aussi sur la composition sanguine et sur les échanges dans les tissus ».

Thomas J. Mays (¹) pense que « la crotaline a une action élective sur le centre coordonnateur des mouvements volontaires ». M. Erlenmeyer (²) admet l'hypothèse de Fackenheim et ajoute : « Les hémophiles ne deviennent jamais épileptiques. »

Si nous ne formulons pas pour le moment d'hypothèse, nous tenons cependant à dire que nous avons été frappés par les faits suivants : les agents chimiques qui ont donné les meilleurs résultats dans le traitement de l'épilepsie agissent, les uns en « sidérant » le système nerveux; les autres en modifiant la viscosité sanguine. D'autre part, les maladies intercurrentes qui paraissent avoir une action bienfaisante sur la marche de cette affection, comme l'ictère par exemple, s'accompagnent d'hémoglobinhémie.

## CORRESPONDANCE.

Sir William Ramsay, Associé étranger, écrit à l'Académie pour signaler à son attention le projet de réforme du Calendrier proposé par M. Alexander Philip et développé dans l'Ouvrage suivant:

The Reform of the Calendar, by A. Philip, London, 1914.

M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance:

Les fascicules 3 et 4 (Pl. XIII à XXIV) de la Carte photographique et systématique de la Lune, par M. C. Le Morvan. (Présenté par M. P. Puiseux.)

M. le Secrétaire perpétuel signale un manuscrit intitulé: Le pétrole dans l'Indo-Chine française. Indices de l'existence de gisements pétrolifères au Tonkin, en Annam et au Laos, par Paul Durandin. (Présenté par M. De Launay.)

Ce manuscrit sera déposé à la Bibliothèque.

<sup>(1)</sup> THOMAS J. MAYS, Medical Record, 29 mars 1913.

<sup>(2)</sup> M. Erlenmeyer, Berlin. Klin. Woch., 5 mai 1913.

GÉOMÉTRIE. — Sur les involutions n'ayant qu'un nombre fini de points unis, appartenant à une surface algébrique. Note de M. LUCIEN GODEAUX, présentée par M. Émile Picard.

1. Soit F une surface algébrique possédant une involution  $I_p$ , d'ordre premier  $p, \infty^2$ , n'ayant qu'un nombre fini de points unis. Soit  $\Phi$  une surface de  $S_r$ , d'ordre n, à sections hyperplanes de genre  $\pi$ , dépourvue de courbes exceptionnelles, dont les points et les groupes de  $I_p$  se correspondent birationnellement. J'ai démontré récemment (Rendiconti della R. Accad. dei Lincei, 1<sup>er</sup> sem. 1914) que l'involution  $I_p$  est cyclique, quelles que soient  $\Phi$  et F.

Supposons actuellement que les genres linéaires  $\pi^{(i)}$ ,  $p^{(i)}$  respectivement de  $\Phi$ , F, soient supérieurs à l'unité, et cherchons à déterminer les singularités de  $\Phi$  aux points de diramation.

· 2. Soient  $|\Gamma|$  le système des sections hyperplanes de  $\Phi$ , |C| le système correspondant sur F, P un point uni de  $I_p$ , P' le point de diramation correspondant sur  $\Phi$ . Le point P, compté p fois, forme un groupe de  $I_p$ , puisque  $I_p$  est cyclique.

|C| n'a pas de points-base, puisque  $|\Gamma|$  en est dépourvu; son degré est np, son genre  $p(\pi-1)+1$  et sa dimension r (|C| peut évidemment être incomplet).

Lorsque P est un point uni parfait, c'est-à-dire lorsque tout point infiniment voisin de P, compté p fois, forme un groupe de  $I_p$ , on a nécessairement p=2. Pour le montrer, on considère les courbes C ayant un point p-uple en P et les courbes  $\Gamma$  correspondantes. Celles-ci ont certainement un point p-uple en P', puisque sur chacune des courbes C considérées, il y a p groupes de  $I_p$  infiniment voisins de P. Leur genre est donc au plus égal à  $\pi - \frac{1}{2}p(p-1)$ . D'autre part, ce genre, calculé au moyen de la formule de Zeuthen, est  $\pi - p + 1$ .

On a donc

$$\pi - p + 1 \leq \pi - \frac{1}{2}(p - 1),$$

d'où

$$p = 2$$

Lorsque P n'est pas un point uni parfait, il y a, dans le voisinage de P,

deux points qui, comptés p fois, forment des groupes de  $I_p$ . Désignons par  $C_2$  les courbes C ayant un point p-uple à tangentes variables en P, par  $\Gamma_2$  les courbes correspondantes sur  $\Phi$ . Le genre des courbes  $\Gamma_2$ , calculé par la formule de Zeuthen, est  $\pi - 1 - \frac{1}{2}(p+1)$ . p est donc impair. Donc:

Si p = 2, et seulement dans ce cas, un point uni est un point uni parfail.

3. Supposons p impair et considérons les courbes C assujetties à la seule condition de passer par P. Soient  $C_1$  ces courbes,  $\Gamma_4$  les courbes correspondantes. Soient  $t_1$ ,  $t_2$  les tangentes à F, en P (supposé point simple de la surface, ce qui n'enlève rien à la généralité) contenant les points unis de  $I_p$ , infiniment voisins de P. On démontre que les courbes  $C_4$  ont un point double ordinaire en P, dont les branches touchent respectivement  $t_1$ ,  $t_2$ , et ont entre elles des contacts d'ordre p-3. Le point P est double pour  $\Phi$ .

Considérons les courbes  $C_1$  assujetties à toucher, en P, une tangente à F différente de  $t_1$ ,  $t_2$ . Ces courbes ont nécessairement un point p-uple à tangentes variables en P, ce sont donc les courbes  $C_2$ . On en conclut que P est biplanaire et précisément composé d'un point double auquel font suite un certain nombre t de points doubles et i = 0 ou 1 point simple infiniment voisins successifs, ces t + i points étant en ligne droite (c'est-à-dire communs à tous les  $\Gamma_2$ ). La formule de Zeuthen donne  $t = \frac{p-3}{2}$ . La comparaison des degrés de  $\Gamma_2$  et  $\Gamma_2$  donne  $\Gamma_2$  donne  $\Gamma_3$  donc :

En un point de diramation,  $\Phi$  possède un point double biplanaire composé de  $\frac{1}{2}(p-1)$  points doubles et d'un point simple infiniment voisins successifs et situés sur une même droite.

Lorsque p = 2, on sait que P' est un point double conique.

- 4. On peut obtenir une limite supérieure de p en fonction de  $p^{(i)}$ ,  $\pi^{(i)}$ . On a précisément  $p = \frac{p^{(i)} 1}{\pi^{(i)} 1}$ . Il suffit d'utiliser le théorème de M. Enriques d'après lequel le système canonique de F contient les courbes correspondantes des courbes canoniques de  $\Phi$ , augmentée de la courbe (actuellement d'ordre zéro) lieu des points unis de  $I_p$ .
- 5. Soit x le nombre de points unis de  $I_p$ . En un point de diramation,  $\Phi$  possède une singularité abaissant la classe de cette surface de p unités,

quel que soit p (premier). L'invariant de Zeuthen-Segre de  $\Phi$ , calculé au moyen d'un faisceau de courbes  $\Gamma$ , est donc égal à  $m+px-n-4(\pi-1)$ , m étant la classe de  $\Phi$ . Celui de  $\Gamma$ , calculé au moyen du faisceau correspondant des  $\Gamma$ , est donc égal à  $pm+x-pn-4p(\pi-1)-4$ .

Si  $\pi_a$ ,  $p_a$  sont respectivement les genres arithmétiques de  $\Phi$  et de F, on a ainsi

$$12\pi_{\alpha} - \pi^{(1)} + 9 = m + px - n - 4(\pi - 1),$$

$$12p_{\alpha} - p^{(1)} + 9 = pm + x - pn - 4p(\pi - 1) - 4.$$

Par suite, on a

$$x = \frac{12}{p^2 - 1} [p(\pi_a + 1) - (p_a + 1)].$$

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur la théorie générale des systèmes d'équations aux dérivées partielles. Note de M. Gunther, présentée par M. J. Hadamard.

1. Considérant les systèmes d'équations aux variables indépendantes  $x_1, ..., x_m$  et aux fonctions inconnues  $u_1, ..., u_k$ , attribuons à chacune des quantités

(1) 
$$u_i, i=1, 2, ..., k, p_{\alpha_1,0,...,0}^{(i)}, p_{\alpha_1,...,\alpha_m}^{(i)},$$

où  $p_{\alpha_1,\ldots,\alpha_m}^{(i)}$  est la dérivée du  $u_i$ , pris  $\alpha_i$  fois par  $x_1,\ldots,\alpha_m$  fois par  $x_m$ , respectivement le poids

$$c_i$$
,  $i=1, 2, \ldots, k$ ,  $c_i+\alpha_1$ ,  $c_i+\alpha_1+\ldots+\alpha_n$ ,

en supposant que  $c_{i-1} \ge c_i$ .

Nous nous occuperons des systèmes S, d'équations, répondant aux conditions :

- a. Le système  $S_i$  est composé d'équations  $f_j = 0$ , en nombre  $l_0$ , dans lesquelles les fonctions f sont indépendantes des quantités (1) ayant un poids supérieur à n-1, et d'équations  $F_j = 0$ , en nombre l, dans lesquelles les fonctions F sont linéaires par rapport aux quantités (1) ayant le poids n;
- b. Les équations  $f_j = 0$  sont d'une manière quelconque résolues par rapport à  $l_0$  quantités (1) et les fonctions F sont indépendantes de ces  $l_0$  quantités; les équations  $F_j = 0$  peuvent être résolues par rapport à l quantités (1) ayant le poids n.

- c. Les équations, obtenues en différentiant les équations  $f_j = 0$  et indépendantes des quantités (1) avec un poids supérieur à n, sont vérifiées par les valeurs des quantités (1), trouvées en résolvant le système  $S_1$ .
- 2. Formons toutes les dérivées d'ordre t des équations  $F_j = 0$  et donnons aux équations obtenues le nom d'équations à poids n+t. Si le résultat de l'élimination, entre les équations à poids n+t, des quantités (1) qui ont le poids n+t est, pour chaque valeur de t, identiquement vérifié par les valeurs des quantités (1), trouvées en résolvant les équations du système  $S_t$  et les équations à poids moindre que n+t, nous dirons que le système  $S_t$  est préparé.

Les systèmes, considérés par M. Riquier ('), prolongés jusqu'à la cote  $\Delta + 1$ , où  $\Delta$  est la cote maximum des équations du système, sont préparés, s'ils sont passifs.

3. Supposons que l'expression

(2) 
$$\mathbf{T}^{(t)} = \sum_{i} \mathbf{A}_{\beta_{i},\dots,\beta_{m}}^{(j)} \frac{d^{t} \mathbf{F}_{j}}{dx_{i}^{\beta_{1}} \dots dx_{m}^{\beta_{m}}} = \mathbf{0}$$

ne dépende que des quantités (1) ayant le poids n+t. Si le système S, est préparé, la relation

(3) 
$$\mathbf{T}^{(t)} = \sum_{i} \mathbf{A}_{\beta_{1},\dots,\beta_{m}}^{(f)} \frac{d^{t} \mathbf{F}_{f}}{dx_{1}^{\beta_{1}} \dots dx_{m}^{\beta_{m}}} = \mathbf{0}$$

doit être satisfaite par les valeurs des quantités (1) avec un poids moindre que n+t, trouvées en résolvant les équations du système  $S_1$  et les équations à poids moindre que n+t.

Nous donnerons aux relations (3) le nom de conditions de passivité d'ordre t.

4. Supposons que

$$F_{j} = \sum_{i=1}^{i=k} \sum_{\alpha} B_{\alpha_{1},...,\alpha_{m}}^{(j,i)} p_{\alpha_{1},...,\alpha_{m}}^{(i)} + \dots + \alpha_{m} = n - c_{i})$$

et formons les fonctions

(4) 
$$\Phi_{j} = \sum_{i=1}^{i=k} a_{i} \sum_{\alpha} B_{\alpha_{1}, \dots, \alpha_{m}}^{(j, i)} \xi_{1}^{\alpha_{1}}, \dots, \xi_{m}^{\alpha_{m}} = \sum_{i=1}^{i=k} a_{i} \varphi_{i}^{(j)}(\xi_{1}, \dots, \xi_{m}),$$

<sup>(1)</sup> Riquier, Sur les systèmes d'équations aux dérivées partielles.

qui dépendent des k paramètres absolument arbitraires

$$a_1, a_2, \ldots, a_k.$$

Nous dirons que la fonction  $\Phi$  est la fonction caractéristique de l'équation  $F_i = \mathbf{o}$ .

5. Supposons que le rang de la matrice

(6) 
$$||\varphi_1^{(j)}, \varphi_2^{(j)}, \ldots, \varphi_k^{(j)}||$$

est égal à  $k_1$  et effectuons la transformation

$$\gamma_1 = \gamma_1^{(1)} x_1 + \ldots + \gamma_m^{(1)} x_m,$$

en introduisant les variables indépendantes  $y_1, x_2, ..., x_m$  et en désignant par les lettres  $\gamma$  des nombres arbitrairement choisis.

Deux cas peuvent se présenter:

On peut trouver, à l'aide des conditions de passivité du premier ordre,  $l-k_i$  dérivées  $\frac{d\mathbf{F}_j}{d\mathbf{y}_i}$ ; ou cela n'a pas lieu.

Dans le premier cas, nous nommerons le système S<sub>i</sub>, s'il est préparé, intégrable.

Tous les systèmes passifs de M. Riquier, prolongés jusqu'à la cote  $F+\tau$ , où F est le nombre défini par M. Riquier, sont intégrables.

6. Nommons le système de fonctions des variables  $x_2, \ldots, x_m$ 

(7) 
$$(u_i), \quad (p_{\alpha_1,0,...,0}^{(i)}) \qquad (\alpha_1 \leq n - c_i),$$

intégrale  $M_{m-1}^{(n)}$ , si les équations du système S, sont vérifiées lorsqu'on substitue zéro au lieu de y, et les fonctions

(8) 
$$(u_i), \quad (p_{\alpha_1,0,...,0}^{(i)}), \quad \frac{d^{\alpha_2+...+\alpha_m}(p_{\alpha_1,0,...,0}^{(i)})}{d\gamma_{\alpha_2}^{\alpha_2}...d\gamma_{\alpha_m}^{\alpha_m}},$$

au lieu des quantités (1).

Nommons l'intégrale  $M_{m-1}^{(n)}$  ordinaire, si le rang de la matrice

$$[](\varphi_1^{(j)}), (\varphi_2^{(j)}), \ldots, (\varphi_k^{(j)})]],$$

où  $(\varphi_i^{(j)})$  est déduit de  $\varphi_i^{(j)}$  en remplaçant les quantités (1) par les fonctions (8) et  $\gamma$ , par zéro, est égal à  $k_i$ .

Si le système S, est intégrable, on peut, quelle que soit l'intégrale ordinaire  $M_{m-1}^{(n)}$ , trouver une solution du système, dans laquelle

$$(u_i)_{\gamma_1=0}=(u_i), \qquad (p_{\alpha_1,0,...,0}^{(i)})_{\gamma_i=0}=(p_{\alpha_i,0,...,0}^{(i)}).$$

On peut regarder le système, déduit du système S, à l'aide de la substitution

$$y_1 = 0, \quad u_i = (u_i), \quad p_{\alpha_1, \dots, \alpha_m}^{(i)} = \frac{d^{\alpha_1 + \dots + \alpha_m}(p_{\alpha_1, 0, \dots, 0}^{(i)})}{dy_2^{\alpha_2} \dots dy_m^{\alpha_m}},$$

comme un système définissant  $M_{m-1}^{(n)}$ . Indiquons-le par la lettre  $S_2$ .

Si nous attribuons à la quantité  $(p_{\alpha_1,0,\ldots,0}^{(i)})$  le poids  $c_i + \alpha_1$ , le système  $S_2$  répondra aux conditions (a), (b) et (c).

Si le système S, n'est pas intégrable, le système S<sub>2</sub> n'est pas préparé.

## 7. Nous dirons que la relation

(9) 
$$\theta^{(t)} = \sum C_j(\xi_1, \ldots, \xi_m) \Phi_j = 0,$$

où les  $C_j$  sont des polynomes homogènes du degré t par rapport aux  $\xi$ , indépendants des paramètres (5), est la condition de passivité pour les fonctions  $\Phi$ , si elle est identiquement satisfaite après remplacement des fonctions  $\Phi$  par leurs valeurs.

Nous nommerons l'ensemble des fonctions  $\Phi$  complet, si chaque fonction  $\theta^{(t)}$  est égale à une somme de produits de fonctions  $\theta^{(t)}$  par des polynomes homogènes en  $\xi$  du degré t-1.

Pour que le système S<sub>1</sub> soit préparé et intégrable, il suffit : 1° que l'ensemble, formé par ses fonctions caractéristiques soit complet; 2° que ses conditions de passivité du premier ordre soient satisfaites.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — Sur les équations aux dérivées partielles de l'équilibre limite d'un massif sablonneux, compris entre deux surfaces à profil rectiligne, l'une, face postérieure d'un mur de soutènement, l'autre, surface supérieure libre du massif. Note de M. E. Baticle, présentée par M. Boussinesq.

Prenons, dans un plan vertical perpendiculaire à l'intersection horizontale des deux surfaces, et à partir de cette intersection comme origine, un axe horizontal des x, mené à l'intérieur du massif, avec un axe des z dirigé suivant la verticale descendante. Soient:  $\Delta$  le poids spécifique du massif;  $\varphi$  son angle, constant, de frottement intérieur; i l'angle fait avec les x positifs par le profil montant de la surface libre;  $\omega$  l'angle analogue, mais variable en fonction de x et de z, fait de même avec les x par la courbe dite ligne de charge, qui est le profil de la surface, passant par le point quel-

conque A(x, z), sur laquelle la pression exercée est verticale et sera appelée p par unité d'aire; enfin, r la pression, également par unité d'aire, que supporte l'élément plan normal aux x, en (x, z), pression qu'on sait, par le théorème de réciprocité, être parallèle à la ligne de charge.

Cela posé, considérons l'élément de volume dont le profil ABB'A' est compris entre deux lignes de charge consécutives, AB, A'B', et deux verticales voisines AA', BB', distantes de dx. Les quatre sommets A, B, A', B ont, respectivement, pour coordonnées

$$(x,z); \quad (x+dx,z-dx\tan\varphi\omega);$$
 
$$(x,z+dz); \quad \left[x+dx,z+dz-dx\tan\varphi\left(\omega+\frac{\partial\omega}{\partial z}dz\right)\right].$$

Les quatre côtés du quadrilatère ABA'B' ont pour longueurs

$$AB = \frac{dx}{\cos \omega}, \quad A'B' = \frac{dx}{\cos \left(\omega + \frac{\partial \omega}{\partial z} dz\right)} = \frac{dx}{\cos \omega} \left(1 + \tan \omega \frac{\partial \omega}{\partial z} dz\right),$$

$$AA' = dz, \quad BB' = dz - \frac{dx dz}{\cos^2 \omega} \frac{\partial \omega}{\partial z}.$$

Écrivons qu'il y a équilibre entre le poids  $\Delta dx dz$  de l'élément de volume et les pressions sur les quatre faces :

pressions agissant : la première et la deuxième de haut en bas ; la troisième, suivant la direction  $\omega$ ; la quatrième, suivant la direction

$$\omega + \delta \omega = \omega + \frac{\partial \omega}{\partial x} dx - \frac{\partial \omega}{\partial z} \tan \omega dx.$$

En projetant sur Ox, on a

$$r\cos\omega$$
. AA' —  $\left(r + \frac{\partial r}{\partial x}dx - \frac{\partial r}{\partial z}\tan\varphi\omega dx\right)$  BB'.  $\cos(\omega + \delta\omega) = 0$ ;

et, sur Oz,

$$\begin{aligned} \mathbf{o} &= \mathbf{\Delta} \, dx \, dz + p. \mathbf{AB} - \left( p + \frac{\partial p}{\partial z} \, dz \right). \mathbf{A'B'} - r \sin \omega. \mathbf{AA'} \\ &+ \left( r + \frac{\partial r}{\partial x} \, dx - \frac{\partial r}{\partial z} \tan \varphi \, \omega \, dx \right) \sin \left( \omega + \delta \omega \right). \mathbf{BB'}. \end{aligned}$$

C. R., 1914, 1° Semestre. (T. 158, Nº 12.)

Développons, après avoir substitué à AA', BB', AB, A'B',  $\delta\omega$ , leurs valeurs ci-dessus; et nous aurons, toutes réductions faites, les deux équations indéfinies d'équilibre:

(1) 
$$\frac{\partial r}{\partial x} - \tan \omega \frac{\partial r}{\partial z} - r \left( \tan \omega \frac{\partial \omega}{\partial x} + \frac{\partial \omega}{\partial z} \right) = 0,$$

(2) 
$$\frac{\partial p}{\partial z} + p \tan g \omega \frac{\partial \omega}{\partial z} - r \left( \frac{\partial \omega}{\partial x} - \tan g \omega \frac{\partial \omega}{\partial z} \right) - \Delta \cos \omega = 0.$$

A ces équations (1) et (2) il y a lieu d'adjoindre la relation bien connue, caractéristique de l'état ébouleux ou d'équilibre limite,

(3) 
$$r = pf(\omega), \quad \text{où} \quad f(\omega) = \frac{\cos \omega \mp \sqrt{\cos^2 \omega - \cos^2 \varphi}}{\cos \omega \pm \sqrt{\cos^2 \omega - \cos^2 \varphi}},$$

expression dans laquelle il faut prendre, devant le radical, les signes ou supérieurs, ou inférieurs, suivant que l'équilibre-limite est produit par détente ou par compression.

La relation (3) permet d'éliminer immédiatement la fonction r. Il reste ainsi les deux équations aux dérivées partielles du premier ordre (1) et (2), en  $\omega$  et p, qui sont les équations indéfinies du problème et que nous nous proposions d'établir.

A ces équations indéfinies il y a lieu de joindre les conditions aux limites. Elles s'expriment de la façon suivante:

1º Sur la surface libre  $z = -x \tan g i$ , on connaît les valeurs *initiales*, i et zéro, des deux fonctions  $\omega$  et p; car, la composante horizontale de la pression s'y annulant, son profil est une *ligne de charge*, et la *charge* p ellemême, ou composante verticale de la pression, ne s'y annule pas moins.

 $2^{\circ}$  Sur le parement, d'inclinaison  $\alpha$  sur l'horizon, du mur de soutènement, supposé sur le point d'être renversé, la force, d'intensité S par unité d'aire, agissant sur l'élément de parement, fait, avec la normale à celui-ci, un angle  $\varphi$ , qui sera, par définition, l'angle de frottement des terres sur le mur (à moins toutefois qu'un coin plus ou moins étendu de terre fasse corps avec le mur et échappe ainsi à l'état ébouleux).

PHYSIQUE. — Application des lois de transparence de la matière aux rayons X, à la fixation de quelques poids atomiques contestés: Cas du glucinium ('). Note (2) de MM. Louis Benoist et Hippolyte Copaux, présentée par M. Lippmann.

Le cas du glucinium est, au point de vue chimique, au moins aussi contradictoire que ceux du thorium et du cérium, étudiés précédemment.

Le glucinium est-il bivalent comme le magnésium, ou trivalent comme l'aluminium? La densité de vapeur de l'acétate, l'ébullioscopie du chlorure, la forme et la composition du sulfate double potassique sont favorables à la bivalence et au poids atomique 9, 1 actuellement adopté; mais la structure du spectre, tout à fait semblable à celui de l'aluminium, la décomposition du carbure par l'eau, la forme et l'hydratation du silicotungstate, enfin la plupart des réactions analytiques, sont favorables à la trivalence et au poids atomique 13,7.

Or le poids atomique 9,1 place le glucinium entre le lithium ( $P_a = 7$ ,  $E = 115^{dg}$ ) et le carbone ( $P_a = 12$ ,  $E = 72^{dg}$ ). On en déduit, d'après la courbe d'isotransparence, la valeur probable  $90^{dg}$ , 4 pour l'équivalent du glucinium et par suite la valeur  $55^{dg}$ , 1 pour celui de la glucine.

Le poids atomique 13,7 place au contraire le glucinium entre le carbone  $(P_a=22, E=72^{dg})$  et l'azote  $(P_a=14, E=51^{dg},4)$ , d'où pour l'équivalent du glucinium la valeur probable  $57^{dg}$ ,8 et pour celui de la glucine 49,8.

Le cas du glucinium métallique est donc, parmi ceux qu'on peut encore discuter, celui où la méthode donnerait la plus haute sensibilité, puisque les deux valeurs possibles pour l'équivalent (90,4 et 57,8) présentent entre elles un écart considérable, soit près de 36 pour 100.

N'ayant à notre disposition aucun échantillon notable de glucinium pur (³), nous avons dû nous contenter de recourir à la glucine, pour laquelle la sensibilité est bien moindre, puisque entre les deux valeurs possibles (55<sup>dg</sup>,1 et 49<sup>dg</sup>,8) l'écart est à peine de 10 pour 100.

Néanmoins, nous avons obtenu des résultats très suffisamment nets, avec un échantillon de glucine très pure, dû à l'obligeance de M. Lebeau.

En effet, l'égalité de transparence avec 20<sup>dg</sup>, 8 d'aluminium, avec 11<sup>dg</sup>, 3 de soufre, avec 72<sup>dg</sup> de charbon de sucre, avec 115<sup>dg</sup> de lithium, et enfin

<sup>(1)</sup> Voir la Note précédente : Comptes rendus, 9 mars 1914, p. 689.

<sup>(2)</sup> Présentée dans la séance du 2 mars 1914.

<sup>(3)</sup> Plusieurs dizaines de grammes seraient nécessaires.

avec 59<sup>dg</sup>, 5 de lithine caustique (équivalents respectifs de ces différents corps) a été réalisée d'une façon très exacte, pour rayons de degré 7 à 7,5 B., avec 55<sup>dg</sup>, 5 de glucine, soit presque exactement la quantité prévue dans l'hypothèse: Gl = 9,1.

En faisant ensuite jouer le radiochroïsme, les rayons employés descendant à 5° et 3°,6 B., nous avons vu les équivalents de GlO et de LiOH rester égaux, alors que les quantités primitivement équivalentes de charbon de sucre, d'eau, et d'un mélange de charbon et d'eau, devenaient relativement plus transparentes.

Le glucinium marche donc bien avec le lithium au point de vue du radiochroïsme, conformément au poids atomique 9,1; il s'écarte, au contraire, nettement du carbone et de l'oxygène, avec lesquels le poids atomique 13,7 devrait le faire accorder.

Le poids atomique 9,1 est donc le seul compatible avec l'ensemble des

propriétés radiométriques de cet élément.

La méthode tirée des lois de transparence de la matière aux rayons X a donc bien donné, dans les trois cas du thorium, du cérium et du glucinium, l'arbitrage que nous lui demandions, au sujet des valeurs possibles de leurs poids atomiques.

On voit en même temps que les valeurs indiquées par cette méthode sont justement celles qui cadrent avec la classification périodique aujourd'hui adoptée: ce qui confirme le caractère absolument intrinsèque et atomique de la propriété sur laquelle s'appuie cette méthode.

Nous avons donc bien là un critérium permettant de placer désormais hors de discussion l'ordre de grandeur du poids atomique, même dans les cas litigieux du glucinium, du thorium et des éléments des terres rares, dont le cérium est le type.

Mais les anciennes contradictions, que nous avons rappelées à propos de chacun de ces éléments, n'en subsistent pas moins, et la difficulté qu'elles soulèvent se reportent entièrement sur la question de valence. Par exemple, le glucinium, malgré son poids atomique 9,1, n'en reste pas moins très semblable, tantôt au magnésium bivalent, tantôt à l'aluminium trivalent.

Il ne s'agit donc plus d'opter radicalement entre deux valeurs de la valence et d'en déduire l'ordre de grandeur du poids atomique; on a le droit de séparer les deux questions et d'admettre qu'un même élément peut, sous un poids atomique invariable, cumuler deux valences pour un même état d'oxydation, ce qui est d'ailleurs compatible avec les hypothèses modernes sur la structure complexe de l'atome. PHYSIQUE. — Sur l'absorption des gaz par le charbon aux basses températures. Note de M. Georges Claude, présentée par M. d'Arsonval.

On sait que, en règle générale, l'absorption des gaz par le charbon de bois refroidi est liée à l'aptitude de ces gaz à la liquéfaction : plus aisément ils sont liquéfiables, plus abondamment ils sont absorbés. Sir J. Dewar lui-même a fait quelques mesures sur ce sujet (') et a indiqué, par exemple, qu'à la température de l'air liquide, 15<sup>cm²</sup> d'hydrogène absorbés par 25<sup>f</sup> de charbon de noix de coco produisent à peu près la même pression (0<sup>mm</sup>,0645) que 2500<sup>cm²</sup> d'azote (0<sup>mm</sup>,0617), tandis que He est bien moins absorbable

que H, et O notablement plus que Az.

Ceci posé, l'hydrogène étant plus réfractaire à la liquéfaction que le néon, il fallait s'attendre à le voir subsister avec celui-ci dans mon procédé de formation des tubes au néon par le charbon refroidi (²); il constituerait ainsi une impureté d'autant plus gênante que ce gaz, comme on sait, est dégagé en abondance pendant le traitement préparatoire des tubes à vide. Pourtant, j'ai constaté dès mes premiers travaux qu'il n'en est pas ainsi en réalité, et qu'à moins d'une surabondance tout à fait exceptionnelle, le spectre de H, souvent très visible quand la charge de néon vient d'être faite et le charbon immergé dans l'air liquide, ne tarde pas à disparaître.

C'est une particularité inattendue et fort précieuse de ce mode de for-

mation.

J'ai donc entrepris de mesurer directement les absorptions respectives de H et Ne par le charbon refroidi, et j'ai cru intéressant de compléter ces résultats par ceux relatifs à He et Az.

J'ai employé un dispositif analogue à celui utilisé par Dewar (3). Un récipient contenant 1435 de charbon de noix de coco, préalablement chauffé et vidé à la trompe à mercure, était ensuite refroidi dans l'azote liquide pur (sauf dans les expériences sur l'azote où l'on a employé l'oxygène liquide). On introduisait successivement dans le récipient des quantités connues de gaz sec et l'on notait chaque fois la pression d'équilibre final, à la jauge pour les faibles pressions, au manomètre à mercure au delà de 2mm. En général, la pression atteignait en moins d'une heure sa valeur définitive, sauf cependant pour les pressions supérieures à quelques milli-

<sup>(1)</sup> Royal Institution Proceed., 7 juin 1907.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 12 décembre 1910.

<sup>(3)</sup> Roy. Inst. Pr., 7 juin 1907.

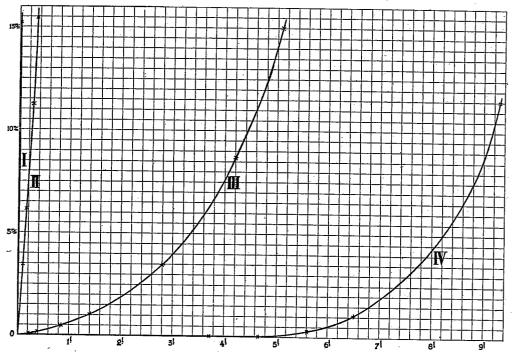


Fig. 1. — Absorption par 1005 de charbon de He (I), Ne (II), H (III) à  $-195^{\circ}$ , 5 et de Az (IV) à  $-182^{\circ}$ , 5. En abscisses volumes absorbés en litres, en ordonnées pressions correspondantes en millimètres de mercure.

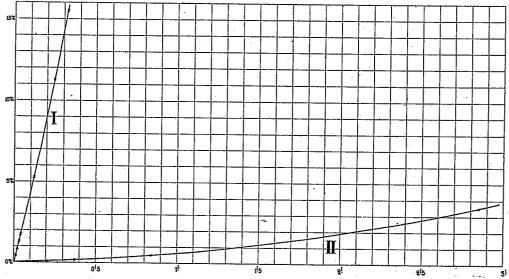


Fig. 2. — Absorption par 1005 de charbon de Ne (I) et H (II) à - 195°,5.

mètres dans le cas de l'azote, où l'équilibre n'était atteint qu'après plusieurs

Pour Ne, H, Az, le volume des diverses parties de l'appareil en dehors du volume propre du charbon (jauge, tubes de communication, etc.) a été négligé et l'on a admis que tout le gaz envoyé était effectivement absorbé par le charbon en raison de son grand coefficient d'absorption. Mais pour He, dont le charbon absorbe à peine plus qu'un égal volume vide, il a fallu tenir compte de tout ce qui n'était pas le charbon lui-même: à cet effet, on a effectué deux expériences, l'une avec le charbon, l'autre avec le récipient vide, en mesurant la pression pour une même quantité d'hélium, puis on a mesuré le volume propre du charbon par absorption de mercure dans le récipient de charbon après vide à la trompe. Il est aisé de déduire l'absorption propre du charbon.

Les résultats sont consignés dans le Tableau ci-dessous :

82°,5.	H, — 195°, 5.		Ne, -	195°,5.	Не, —	195°, 5.
corres- pondante.	Absorption pour 100s de charbon.	Pression corres- pondante.	pour 100s	corres-	Absorption pour 100 <sup>5</sup> de charbon.	Pression corres- pondante
o,004	ст <sup>3</sup> 10,5	<sup>mm</sup> 0,0060	ст <sup>3</sup> 10,5	o,45	cm <sup>a</sup> 2 I	ատ 27
0,010	21	0,0115	21	0,88		
0,032	42	0,0205	32	1,30		
0,088	84	0,0360	42	1,74		
0,385	205	0,0830	84	3,50		
1,107	371	0,176	122	5,30		
$8,75(^{1})$	840	0,475	163	7,20		
11,50	1400	1,060	244	11,30		
33,20	2800	3,50	325	15,50		
90,0	4200	8,70	406	19,40		
247,0	560o	20,60	818	30,50		
	6300	43,70	108	40,50		
	mm 0,004 0,010 0,032 0,088 0,385 1,107 8,75 (1) 11,50 33,20 90,0	Pression correspondante. de charbon. com 1005 de charbon. cm³ 0,004 10,5 0,010 21 0,032 42 0,088 84 0,385 205 1,107 371 8,75 (1) 840 11,50 1400 33,20 2800 90,0 4200 247,0 5600	Pression correspondante.         Absorption pour 100s de charbon.         Pression correspondante.           mm 0,004         10,5         0,0060           0,010         21         0,0115           0,032         42         0,0205           0,088         84         0,0360           0,385         205         0,0830           1,107         371         0,176           8,75 (1)         840         0,475           11,50         1400         1,060           33,20         2800         3,50           90,0         4200         8,70           247,0         5600         20,60	Pression corres—pour 100s         Absorption pour 100s         Pression corres—pour 100s         Absorption pour 10s         Cm³         Absorption pour 100s         Absorption pour 100s         Absorption pour 100s         Absorption pour 100s         Cm³         Absorption pour 10s         Absorption pour 10s         Absorption pour 10s         Cm³         Absorption pour 10s         Absorption pour 10s         Cm³         Absorption 10s         Cm³         Absorption pour 10s<	Pression correspondante.         Absorption pour 100s de charbon.         Pression correspondante.         Absorption pour 100s correspondante.         Pression pour 100s correspondante.         Absorption pour 100s correspondante.         Pression correspondante.           mm cm³ cm³ o,004         10,5         0,0060         10,5         0,45           0,010         21         0,0115         21         0,88           0,032         42         0,0205         32         1,30           0,088         84         0,0360         42         1,74           0,385         205         0,0830         84         3,50           1,107         371         0,176         122         5,30           8,75 (¹)         840         0,475         163         7,20           11,50         1400         1,060         244         11,30           33,20         2800         3,50         325         15,50           90,0         4200         8,70         406         19,40           247,0         5600         20,60         618         30,50	Pression corres—pour 100s pondante.         Absorption corres—pour 100s de charbon.         Absorption pour 100s corres—pour 100s de charbon.         Pression pour 100s corres—pour 100s de charbon.         Absorption pour 100s corres—pour 100s de charbon.         Absorption pour 100s corres—pour 100s de charbon.           mm 0,004         10,5         0,0060         10,5         0,45         21           0,010         21         0,0115         21         0,88           0,032         42         0,0205         32         1,30           0,088         84         0,0360         42         1,74           0,385         205         0,0830         84         3,50           1,107         371         0,176         122         5,30           8,75 (¹)         840         0,475         163         7,20           11,50         1400         1,060         244         11,30           33,20         2800         3,50         325         15,50           90,0         4200         8,70         406         19,40           247,0         5600         20,60         618         30,50

La figure 1 traduit pour les quatre gaz l'ensemble de ces résultats, d'une manière d'ailleurs peu lisible pour He et Ne, en raison de leur faible coefficient d'absorption. La figure 2 montre, à une autre échelle, les résultats comparatifs de l'hydrogène et du néon.

Ainsi, l'absorption de l'hydrogène est tout à fait anormale et déroge entièrement à la règle déduite de l'aptitude à la liquéfaction, puisqu'elle est énormément supérieure à celle du néon.

On retrouve donc ici, dans un cas où la nature essentiellement physique du phénomène ne peut être mise en doute, cette aptitude si curieuse de

<sup>(1)</sup> Point certainement erroné.

l'hydrogène à s'absorber dans différentes substances, aptitude dont on sera peut-être ainsi amené à s'expliquer la cause d'une façon différente (').

PHYSIQUE. — Densité et masse atomique du néon.

Note de M. A. Leouc, présentée par M. E. Bouty.

J'ai institué une série d'expériences dont le but principal est de rechercher si la pression interne dans les gaz monoatomiques est reliée par une loi simple à leurs masses moléculaires.

Cette étude comporte avant tout, comme je l'ai indiqué, la détermination précise de leur compressibilité. Puis la connaissance de leur densité se présente, non seulement comme moyen unique de déterminer leur masse moléculaire, mais aussi comme critérium principal de pureté. Le gaz peut être, en effet, considéré comme sensiblement pur lorsque de nouveaux traitements n'en altèrent pas la densité.

J'ai commencé par le néon.

Appareils. — L'appareil employé pour l'étude de la compressibilité ne diffère de celui que j'ai décrit antérieurement (1) que par un certain nombre de perfectionnements qui permettent d'atteindre une précision cinq fois plus grande, et que j'exposerai ultérieurement.

Les densités sont prises à 0° par la méthode de Regnault modifiée ('). Mais le ballon est mis en communication avec un manomètre barométrique, et non avec l'atmosphère.

En raison de la rareté des gaz à étudier, le volume de ce ballon est réduit à 600°m³, ce qui permet encore une précision suffisante.

Préparation. — M. Claude a bien voulu mettre à ma disposition 18<sup>1</sup> de néon ne contenant que quelques centièmes d'impuretés, et principalement d'hélium et d'azote.

Ce gaz, desséché, est mis en présence de charbon de coco, à la température de l'air liquide. Au bout d'une demi-heure, l'équilibre est établi; l'atmosphère résiduelle renferme la majeure partie de l'hélium. Au moyen d'une pompe à mercure, je fais le vide dans les tubes à charbon, toujours

<sup>(1)</sup> On peut faire à ce sujet la remarque très intéressante que, d'après le Tableau précédent, l'absorption de l'hydrogène suit une loi analogue à la compressibilité des gaz imparfaits.

plongés dans l'air liquide, jusqu'à ce que j'aie extrait  $\frac{1}{10}$  environ du gaz qui s'y trouve.

Puis, l'air liquide écarté, je mets l'appareil en communication avec un grand flacon auxiliaire, vide et sec, où le néon est recueilli. Lorsque le dégagement se ralentit, le gaz restant, riche en azote, est éliminé.

En soumettant le gaz moyen à un deuxième traitement semblable, on obtient du néon déjà très pur; car une troisième opération, après laquelle ma provision s'est trouvée réduite à 2<sup>1</sup> environ, n'a pas altéré sensiblement la densité.

Densité. — La densité par rapport à l'air du gaz ainsi purifié est 0,696 [0,6964 à 0,6958].

M. Bouty a bien voulu soumettre deux échantillons de ce gaz au critérium de la cohésion diélectrique, qui, comme il l'a montré, tire une importance toute particulière du fait que la cohésion du néon est très inférieure à celle des autres gaz et notamment de l'azote.

Sa conclusion est que l'échantillon de densité 0,6958 renferme moins de  $\frac{2}{1000}$  d'impureté, si, comme cela paraît certain, cette impureté est principalement formée d'azote.

En conséquence, la densité du néon pur doit être considérée comme égale à 0,695, et non 0,674, comme l'ont indique MM. Ramsay et Travers.

Compressibilité et volume moléculaire relatif. — Des expériences que j'ai exécutées avec l'aide de MM. Décombe et Peczalski, il résulte que le coefficient d'écart à la loi de Mariotte pour ce néon est — 6, 10<sup>-6</sup> par centimètre de mercure, à 17° entre 1<sup>atm</sup> et 5<sup>atm</sup>. On en déduit que le coefficient  $\varphi$  de ma formule (2)

$$M \rho v = RT \varphi$$

a pour valeur, à 0° et 76cm, 1,0004, alors que pour l'hydrogène il vaut 1,0006.

Masse atomique. — En conséquence, le rapport des masses moléculaires de ces deux gaz est

$$\frac{\text{N\'e}}{\text{H}} = \frac{\text{0.695}}{\text{0.06948}} \times \frac{\text{1.0004}}{\text{1.0006}} = \text{10.00}.$$

La masse atomique du néon est donc exactement 20 fois celle de l'hydro-

<sup>(1)</sup> Annales de Chimie et de Physique, 7e série, t. XV, 1898.

<sup>(2)</sup> Annales de Ch. et de Phys. : loc. cit., et 8e série. t. XIX, 1910.

gène, c'est-à-dire 20,15 pour 0 = 16, et non 20,0 admis par la Commission internationale.

REMARQUE I. — M. Aston (1), en soumettant à la diffusion un litre de néon que lui avait adressé M. Claude, a séparé ce gaz en deux parties dont les densités correspondraient aux masses atomiques 19,9 et 22,1.

Ce gaz, en raison de son origine, était analogue à celui que j'ai traité moi-même; et il ne me paraît pas douteux que le premier gaz de M. Aston était un mélange de néon et d'hélium, tandis que le second renfermait une très forte proportion d'azote.

J'ai trouvé, en effet, incidemment, pour la densité d'un gaz de tête de la distillation fractionnée, 0,642, ce qui correspondrait à la masse atomique 18,5.

Remarque II. — Au cours de ces expériences, j'ai constaté que l'absorption du néon par le charbon s'effectue conformément à la loi de Henry: la masse de gaz absorbée est proportionnelle à la pression finale.

PHOTOCHIMIE. — Contribution à l'étude de la tautomérie. Étude quantitative de l'absorption des rayons ultraviolets par les dérivés de l'acide acétylacétique. Note de MM. JEAN BIELECKI et VICTOR HENRI, présentée par M. Dastre.

On sait que les acides  $\beta$ -cétoniques donnent lieu à des formes tautomères. Pour l'acétylacétate d'éthyle on admet généralement qu'il existe deux formes : l'une cétonique

$$CH^{3}-C-CH^{2}-C-OC^{2}H^{5},$$
O
 $CH^{3}-C=CH-C-OC^{2}H^{5},$ 
OH
O

l'autre énolique

dans laquelle un hydrogène se fixe sur l'oxygène du carbonyle et il apparaît une liaison éthylénique en position conjuguée avec le carboxyle. Hantzsch a admis de plus qu'il existait une troisième forme aci qui contiendrait un noyau cyclique interne produit par les valences secondaires d'après la formule

$$CH^3 - C = CH - C - OC^2H^3.$$

<sup>(1)</sup> Nature, 6 novembre 1913.

(w)	80 2000 2700 11000	>1300 525	» 485	× * *	11290 14000 17000	77	5,4	27 43
Ġ.	2549 2427 2433 2430 ,"	2365 2351	, 2280	2 2 3	2444 2348 2344	3200 3306	3287	2652 2668
2444.	474 %	350	356 296	10500 .»	1940 "	a a	757	97 «
2195.	637 631 (52900	541 350	324 105	8920 " "	2150 %	" 194	.350	, ° °
2240.	87 852 907 >2900	907	98¢	5,50	3840 "	o!,1 «	936 «	5.4
2265.	81 984 1014 4008	803	311	4380 2260 1080	4775 8910 "	011	163	54 43
2307.	75 1112 1125 5139 8	970	28) Les	2710 1017 542	7380 10800 12910		0\$1 0\$1	19,¢
2340.	70 1339 2079 6863	905 9011	281 360	1837	8050 13380 13890	220 76	66	16.4
2415.	6. 1756 2850 8859	iso 1130 130 1346.	hyle. 249 270	5/13 "	9900 11540 8540	801	91)	14,5 "
2549.	d'éthyle 80 1125 1182 5276	Acetylacetate de methyle. 148 fab 953 112 Ethylacetylacetate d'ethyle. 155 250 371 f6	Diéthylacétylacétate d'éthyle. 7083197346,5168	1'éthyle. 83 97 87	Oxyde de mésityle.  1880 7070  663 "  4 37 1080	uvique. 16,7 11	Pyruvate d'éthyle.  " " " " " " " " " " " " " " " " " " "	'éthyle. " "
. 2665.	Aoëtylacétate 57 68 185 445 180 520 140 1084	cetate 426 stylacét 250	etylace 83 68	Crotonate d'ethyl " 11 83 9,7 30 97 " 40 87	de de 1 1880 663 37	Acide pyruvique. 9 7,2 16,7 4,7 11		Lévulate d 7 ", 7 43,6
2749.	Acetyl 57 185 180 140	Acétyla 48 Uhylaoo 155	éthylac 70 48	Cro " 9,7	0 <i>x</i> 30 70 14	Acı /1,9 "	Pyr	Lév 18,7 35,7
2837.	41 63 95 44	ας ,	<i>Di</i> 43 38,5	" " 4,6	138 41,5 17,3	4,1	* a	12,6
5940.	53 53 54 57 8 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5	t, 61 %	\$,75 "	2 2 2	9) (6	4,4	. ° °	5,0 8,5
3020.	10,8 28 , 80,4		۶ ۶		16.00 10.00	5,0 3,6	3. 5.	3,9
3076.	7,0 71 " " " 13		â <b>a</b>	≈ <b>≈</b> ≈ °	33 33	5,3 /,1	3,3	* *
3154.	8,1 8,1 7,5	) ; ;	<b>*</b> *	2 2 2	59,7 58	6,3 5,1	, 4,3	°°° 9,0
3210.	5,4		<b>?</b>	2 2 2	48,7 56,4	6,8 <b>5</b> 5,6	*	° ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° °
3329.			? :	* * *	24,2 39,3 43	2 2	* *	â â
3385,	1,35 1,35		<b>?</b> ?	* * *	11,1 30,2 38,4	5,2	, 4,3	* ×
-1	Sol. aquense » alcoolique » éthérée » hexanique.	Sol. alcoolique.	Sol. aqueuse	Sol. aqueuse  » alcoolique.  » hexanique.	Sol. aqueuse » alcoolique. » hexanique.	Sol. aqueuse	Sol. aqueuse " alcoolique.	Sol. aqueuse " alcoolique.

\_-

Nous avons repris l'étude de la tautomérie des acides cétoniques et des  $\beta$ -dicétones par la détermination quantitative de l'absorption des rayons ultraviolets. Les constantes d'absorption moléculaires  $\varepsilon$  sont calculées par la formule  $\delta = \delta_0 \cdot 10^{-\varepsilon cd}$ , dans laquelle c est la concentration moléculaire et d l'épaisseur en centimètres. Pour pouvoir faire des mesures avec des solutions dont les concentrations variaient de  $\frac{m}{1}$  à  $\frac{m}{10000}$  nous avons fait varier l'épaisseur de  $0^{\rm cm}$ , 00013 à  $10^{\rm cm}$ .

Le Tableau précédent contient les valeurs de  $\varepsilon$  pour les différents acétylacétates, pour l'oxyde de mésityle qui contient une liaison éthylénique en position conjuguée avec un carbonyle, pour le crotonate où la liaison éthylénique est en position conjuguée avec un carboxyle, enfin pour l'acide pyruvique, le pyruvate et le lévulate d'éthyle.

Résultats. — 1° L'acétylacétate d'éthyle possède une bande d'absorption dont le maximum dans l'alcool, l'éther et l'hexane, se trouve pour  $\lambda = 2430$ ; dans l'eau le maximum est vers 2549. L'existence de cette bande d'absorption a échappé à tous les auteurs antérieurs (Baly, Desch, Stewart, Hantzsch, etc.), qui ont fait seulement des observations qualitatives et se sont limités aux  $\lambda > 2350$ .

2º Pour les valeurs de  $\lambda$  supérieures à 2800 l'absorption de l'acétylacétate varie peu d'un solvant à l'autre. Au contraire, pour  $\lambda < 2800$  et surtout lorsqu'on prendlarégion du maximum pour  $\lambda = 2430$ , l'absorption varie beaucoup avec le solvant. On trouve ainsi pour  $\varepsilon_{max}$  dans l'eau 80, dans l'alcool 2000, dans l'éther 2700 et dans l'hexane 11000. Par conséquent il apparaît dans les différents solvants une proportion plus ou moins grande d'un corps qui possède une très forte absorption avec un maximum  $\varepsilon$  supérieur à 11000 situé vers  $\lambda$  2400.

3° Un corps ayant une liaison éthylénique en position conjuguée avec un carboxyle, par exemple le crotonate d'éthyle, ne possède pas de bande au-dessus de 2144, l'absorption croît régulièrement et, pour  $\lambda = 2400$ , la valeur de  $\epsilon$  est seulement de 600 environ. Par conséquent la forme énolique admise par les auteurs est en contradiction absolue avec les spectres d'absorption ultraviolets.

4º Un corps ayant une liaison éthylénique en position conjuguée avec un carbonyle, par exemple l'oxyde de mésityle, possède une bande d'absorption vers 2400, et la valeur de  $\epsilon_{max}$  est dans l'eau égale à 11290, dans l'alcool et l'hexane à 14000.

Par conséquent la forme tautomère de l'acétylacétate d'éthyle doit con-

tenir une liaison éthylénique en position conjuguée avec un carbonyle; elle aurait pour formule  $CH^3 - C - CH = C - OC^2H^3$ , c'est une forme cétoéthylénique. O OH

5° En prenant les rapports des ε<sub>max</sub> trouvés pour l'acétylacétate d'éthyle dans les différents solvants et les ε<sub>max</sub> de l'oxyde de mésityle, on obtient les proportions de la forme cétoéthylénique qui se trouvent dans ces solvants. Nous trouvons ainsi dans l'eau 0,7 pour 100, dans l'alcool 14 pour 100, dans l'hexane 70 pour 100. Kurt Meyer (Ber., t. II, 1911, p. 2718) a dosé avec le brome la proportion de la forme à la liaison éthylénique et il trouve dans l'eau 0,4 pour 100, dans l'alcool 13,2 pour 100 et dans l'hexane 58,6 pour 100. L'accord entre la méthode spectrographique et la méthode chimique est donc satisfaisant.

Pour l'éthylacétylacétate d'éthyle dans l'alcool nous trouvons 3,6 pour 100 de la forme cétoéthylénique.

CHIMIE ANALYTIQUE. — Sur une méthode de dosage de traces d'arsenic de l'ordre du millième de milligramme. Note de MM. L. Moreau et E. Vinet, présentée par M. Th. Schlæsing fils.

Principe de la méthode. — La méthode de dosage de l'arsenic que nous avons exposée ici même (¹), et qui est basée sur la réaction suivante:

$$12 \text{ Ag Az O}^3 + 2 \text{ As H}^3 + \text{H}^2 \text{O} = 12 \text{ HAz O}^3 + \text{As}^2 \text{O}^3 + 12 \text{ Ag},$$

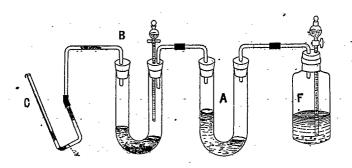
ne peut être employée pour doser des quantités de ce corps de l'ordre du millième de milligramme. En utilisant la même réaction, nous avons songé, pour évaluer un poids très petit d'argent, à faire déposer ce métal sur la paroi d'un tube, sous forme d'un anneau adhérent dont on peut apprécier la valeur par comparaison avec des anneaux types obtenus en introduisant dans l'appareil, à l'état d'arséniate de soude, des quantités d'arsenic de 0,5, 1, 2,3, ... millièmes de milligramme, et en se plaçant toujours dans des conditions rigoureusement identiques. D'après la réaction précédente, 1 d'arsenic est représenté par un poids d'argent de 8,64; de là une grande

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 150, 1910, p. 788. — On connaît les remarquables travaux de M. Armand Gautier et de M. Gabriel Bertrand sur la recherche de minimes quantités d'arsenic. Ces savants observent, dans leurs déterminations, des dépôts d'arsenic; on va voir que nous observons des dépôts d'argent.

sensibilité de la méthode. Si l'on opère comme on va le voir, les résultats sont constants et la totalité de l'argent déplacé d'une solution de nitrate d'argent par AsH<sup>3</sup> se dépose sur la paroi du tube; le liquide, en effet, ne présente, en fin d'opération, ni coloration, ni précipité.

Les réactifs, fournis cependant comme très purs, peuvent encore, sous un poids un peu fort (10g à 15g pour le zinc), donner des anneaux très appréciables, dus soit à des traces d'arsenic (anneau d'argent), soit à des traces de sulfure (anneau de sulfure d'argent). Mais nous n'employons qu'une petite quantité de zinc (0g,5) et d'acide sulfurique pour déplacer des traces d'arsenic. Nous entraînons la totalité de AsH3 formé en utilisant un courant d'hydrogène, purifié par son passage dans une solution de nitrate d'argent.

Description de l'appareil. — L'appareil, très simple, comprend : 1° un flacon F, de 150°m³ environ, où l'on produit de l'hydrogène; ce flacon est relié à un tube laveur A



en forme d'U contenant 10<sup>cm³</sup> d'une solution étendue de nitrate d'argent; 2° un second tube en U, B, de 1<sup>cm</sup> de diamètre intérieur et de 14<sup>cm</sup> à 15<sup>cm</sup> de hauteur totale, dans lequel se produira l'hydrogène arsénié; l'une des branches de ce tube est reliée à A et porte une ampoule, avec robinet, terminée par un tube capillaire, pour l'introduction du liquide qui contient, sous un petit volume, l'arsenic; 3° un tube C(¹) deux fois coudé, de 0<sup>cm</sup>, 5 de diamètre intérieur, à branches un peu écartées (3<sup>cm</sup> à 4<sup>cm</sup> d'écartement) et inégales (7<sup>cm</sup> et 15<sup>cm</sup> environ de longueur), dans lequel se formera l'anneau; la plus petite branche, munie vers son extrémité d'un tampon de coton hydrophile, bien sec, est reliée par un caoutchouc à un tube coudé également muni d'un tampon de coton et communiquant avec l'appareil producteur d'hydrogène arsénié; dans la branche libre de C, on place un fil de verre étiré qui s'appuie sur le bord du tube par

<sup>.(1)</sup> Ce tube est lavé à l'eau régale, à l'eau, puis à l'alcool et séché. Pour obtenir de beaux anneaux, la solution de nitrate d'argent doit bien mouiller la paroi.

une de ses extrémités recourbée et qui est destiné à empêcher le liquide, entraîné par le gaz, de s'échapper.

Mode opératoire. — On chasse l'air de l'appareil par un courant d'hydrogène purifié. Après 10 minutes, on introduit dans le tube G, convenablement incliné,  $o^{cm^3}$ , 5 environ d'une solution légèrement acétifiée de  $AgAzO^3\frac{N}{10}$ .

Dans le tube B, où l'on a mis au préalable 05,5 de zinc pur fraîchement platiné et quelques gouttes d'eau distillée, on fait tomber peu à peu 0<sup>cm³</sup>,5 d'acide sulfurique au cinquième. Les dégagements gazeux obtenus en F et B sont réglés de façon à donner en C de 15 à 20 bulles à la minute. On laisse ainsi marcher l'appareil pendant 10 minutes environ, pour vérifier la pureté des réactifs, qui ne doivent pas, au bout de ce temps, donner un annéau bien visible; puis on introduit goutte à goutte, en B, le liquide contenant le produit à essayer. On lave à plusieurs reprises avec quelques centimètres cubes d'acide sulfurique au cinquième.

La solution de nitrate d'argent du tube C, sans cesse refoulée par le gaz, revient après chaque bulle vers un point  $\alpha$  sans le dépasser. C'est en ce point que se formera l'anneau d'argent, qui aura là son maximum d'intensité et ira en se dégradant du côté de la sortie du gaz. Le dégagement du gaz doit être continu pour que l'anneau ne soit pas submergé et disloqué. Au bout de 5 minutes l'anneau est, en général, bien visible. A mesure qu'il prend de l'importance, on incline très légèrement le tube, de manière à étendre cet anneau en longueur vers la sortie. Lorsque la quantité d'arsenic, introduite dans l'appareil, dépasse  $o^{mg}$ ,005, on peut, avec un peu d'habitude, faire plusieurs anneaux correspondant chacun, par exemple, à  $o^{mg}$ ,002 d'arsenic, ou bien encore, ce qui est préférable, diluer la solution.

Pour s'assurer que l'opération est terminée (généralement au bout d'une heure), on incline le tube C de manière à faire affleurer le liquide en deçà de l'anneau d'argent obtenu; on ne doit pas, après 15 minutes, observer de nouvel anneau appréciable. On détache alors le tube C avec précaution, en évitant que le liquide ne vienne mouiller l'anneau; on le laisse égoutter à l'abri de la lumière; on achève de le sécher à l'aide d'un petit tampon de coton hydrophile et l'on peut ensuite le conserver. On attend de préférence au lendémain pour comparer aux anneaux types l'anneau obtenu, qui noircit et prend plus d'éclat avec le temps.

La méthode que nous venons d'exposer est susceptible d'applications diverses.

L'hydrogène antimonié donne, dans des conditions semblables, des anneaux d'antimoniure d'argent tout de suite d'un noir très foncé, sans éclat métallique, qu'on ne peut confondre avec les anneaux d'argent, qui sont de couleur moins foncée et ont un bel éclat métallique.

L'hydrogène sulfuré (dont on n'a pas à se préoccuper dans la recherche de l'arsenic, puisqu'il est éliminé dans la préparation de l'échantillon, traité aux acides) donne des anneaux de sulfure d'argent, de couleur jaunâtre au début, devenant gris brun, à la longue, ayant l'éclat métallique et faciles à distinguer des précédents.

CHIMIE MINÉRALE, — Sur l'absorption d'acide carbonique de l'air par l'hydrate de chrome. Note de M. Mil. Z. Iovitchitch, présentée par M. A. Haller.

Henri Lömel (¹) a été le premier et peut-être le seul qui ait noté que l'hydrate de chrome pulvérisé, mis à digérer avec de l'eau, se dissout dans les acides en dégageant de l'acide carbonique, qui, d'après lui, a été absorbé pendant la préparation de cet hydrate.

Ayant moi-même observé ce fait, je l'ai attribué à l'influence d'alcalis, qui sont toujours présents dans ces hydrates précipités par eux. D'autre part j'ai observé que, pendant la précipitation des sels de chrome par l'ammoniaque, les hydrates créés retiennent, dans leur molécule, l'ammoniaque en formant les chromiaques, qui attirent l'acide carbonique (2) de l'atmosphère. Bien entendu, il aurait fallu constater le fait d'absorption en employant l'hydrate, libre d'alcalis, et de l'ammoniaque. Kahlbaum, de Berlin, n'a pas été en état de me fournir l'hydrate de chrome exempt d'alcalis et j'ai réussi à le préparer, en dissolvant l'oxyde de chrome pur dans l'acide azotique (3), et éliminant l'acide azotique au moyen de l'acide chlorhydrique. De la solution vert clair on a ensuite précipité l'hydrate bleu clair par l'ammoniaque et l'on a fait bouillir le produit jusqu'à départ complet de l'ammoniaque, après quoi le précipité a été lavé à l'eau tiède, jusqu'à disparition totale du chlore. L'hydrate de chrome chimiquement pur a été exposé à l'influence de l'air à une température de 25°. Déjà, après 5 à 6 jours, cet hydrate traité par les acides dilués dégage une quantité assez importante d'acide carbonique, qui augmente avec la durée de l'exposition. Il s'ensuit que l'hydrate de chrome ne s'est pas combiné à l'acide carbonique pendant l'opération, comme le croyait Lömel, mais après l'opération de la précipitation, puisque après 3 ou 4 semaines l'absorption de l'acide atteint son maximum et, avec celui-ci, son poids constant.

Par l'analyse élémentaire on a trouvé :

og, 397 ont donné

	H <sup>2</sup> O	o, 1608
ı	$\mathrm{GO^2}\dots\dots\dots$	0,0317
	$\mathrm{Gr^2O^3}\ldots\ldots$	0,2045

<sup>(1)</sup> Pharm. Central Blatt, 1845, p. 581.

<sup>(2)</sup> Sitzungsberichte d. Wiener Akademie d. Wiss., Bd. XXXIV, Heft 1, p. 1259.

<sup>(3)</sup> Ibid., 1908, p. 821 et 1911, p. 933.

ou

ou

Н	5,49 p	our 100
C	2,19	n
$Cr^2O^3\dots$	51,51	<b>)</b>

os, 314 d'une autre partie ont donné

Ces données concordent avec la formule d'un carbonate dans laquelle 2<sup>mol</sup> d'hydrate sont combinées à 1<sup>mol</sup> d'acide carbonique. La formule

$$Cr^{2}(OH)^{5}$$
  $CO^{3} + 8H^{2}O$  ou  $Cr^{2}(OH)^{5}\frac{1}{2}CO^{3} + 4H^{2}O$ 

exige

Ce fait caractéristique peut contribuer à construire la vraie formule de l'hydrate de chrome, question que je traite en un autre endroit.

Toutes les fois que j'ai exposé l'hydrate pur à l'influence de l'air, je n'ai jamais constaté une teneur plus grande en CO<sup>3</sup> que celle qui correspond à la relation 1 CO<sup>3</sup>: 2 Cr<sup>2</sup> (OH)<sup>6</sup>.

Ce monocarbonate de chrome a une composition constante même à 100°. Séché à cette température jusqu'à poids constant, il retient, à peu près, la totalité de son acide carbonique:

 $0^g$ , 309 ont perdu  $0^g$ , 0485  $\hat{H}^2$ O ou 15,7 pour 100. Dans le reste de  $0^g$ , 2605 on a trouvé

			H <sup>2</sup> O		0,0725
			CO <sup>2</sup>		0,0285
			$\mathrm{Cr^2O^3}\ldots\ldots$		0,1604
ou			•		, ,
	:	±+	 Щ		
-		٠.	C	2,98	"
-			$\mathrm{Cr^2O^3}\ldots$	61,57	n

On sait que le monocarbonate de chrome, provenant du bicarbonate séché à l'air, retient l'acide carbonique jusqu'à la température de 100° et ne le laisse échapper qu'à la température de 160°.

Il en résulte que, dans l'absorption de l'acide carbonique de l'air, on a trouvé une méthode directe pour obtenir le monocarbonate de chrome.

CHIMIE MINÉRALE. — Sur la constitution du potassium-carbonyle. Note de M. A. Joannis, présentée par M. Henry Le Chatelier.

J'ai obtenu autrefois (¹), par l'action de l'oxyde de carbone sur les métaux alcalins, des composés répondant aux formules brutes KCO et NaCO que j'ai appelés potassium-carbonyle et sodium carbonyle. Ces corps étant très instables, détonant ou déflagrant vivement en présence de l'air, de l'eau ou par l'action de la chaleur, je n'avais pu établir à cette époque leurs formules moléculaires.

J'ai repris récemment l'étude du potassium-carbonyle pour rechercher sa constitution et ses principales propriétés. Pour cela, je me suis adressé à l'action très ménagée de l'eau sur ces corps; deux procédés peuvent être employés:

1º Attaquer ce compose par la vapeur d'eau à la tension de quelques millimètres en faisant, d'un côté, le vide à l'aide d'une trompe à mercure, dans le tube contenant le produit et laissant rentrer par l'autre extrémité la vapeur qu'émet de l'eau à la température ambiante. (Lorsqu'on observe que la matière s'échauffe un peu trop, on cesse de faire le vide ou bien l'on refroidit l'eau à o°.) Cette attaque dure environ 12 heures pour 4º de carbonyle alcalin. J'ai eu parfois des explosions en essayant d'aller plus vite.

2º Lorsque le potassium carbonyle est formé, en suspension dans un excès de gaz ammoniac liquéfié, on fait arriver goutte à goutte de l'eau étendue d'ammoniac liquéfié et, en agitant, l'eau dissoute vient attaquer peu à peu le produit, maintenu d'ailleurs entre — 30° et — 40°. Dans ces conditions, en allant lentement, je n'ai pas eu d'explosions.

On obtient, d'une façon ou de l'autre, après évaporation de l'excès d'ammoniac, une liqueur jaune rougeâtre qu'il s'agit d'analyser. On la traite par une quantité d'acide sulfurique titré correspondant exactement au potassium employé de façon à transformer tout ce métal en sulfate neutre. (Dans une expérience préalable, j'avais constaté que, dans la liqueur, la moitié du potassium est à l'état de sel neutre, et l'autre à l'état de base libre.) On ajoute ensuite un mélange d'alcool et d'éther, le sulfate de potassium cristallise. En le recueillant sur un filtre et en le pesant, on a retrouvé très sensiblement tout le potassium. Si l'on évapore la liqueur, on

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 116, p. 1518.

obtient un liquide sirupeux qui d'abord cristallise très difficilement, puis, en le reprenant à plusieurs reprises par l'éther et l'alcool et filtrant chaque fois, on finit par avoir, après une dernière cristallisation dans de l'eau, de gros cristaux blancs, très bien définis, mais un peu hygroscopiques. Cette matière est de l'acide glycolique.

Elle a donné à l'analyse les résultats suivants, sur deux préparations différentes :

	Tro		
	I.	II.	Calculé.
H	5,42	5,43	5,26
C	31,32	31,75	31,58
0	63,26	62,82	63,16
	100,00	100,00	100,00

Le poids moléculaire, déterminé par cryoscopie dans l'acide acétique, a donné 71 et 74,6 au lieu de 76. Le point de fusion, déterminé dans un petit tube en verre très mince, a donné 77°-78° au lieu de 79° ou 80° suivant les auteurs.

Il est naturel d'admettre, d'après ce résultat, la formule K.CO — CO.K pour le potassium carbonyle; ce serait donc du glyoxal bipotassique. L'action de l'eau donne :

(1) 
$$K.CO - CO.K + 2H^2O = CH^2OH.COOK + KOH$$
,

ce qui explique ce fait, que j'avais constaté, qu'après l'action de l'eau la moitié du potassium est à l'état de potasse libre. Pour voir si cette réaction finale est précédée d'une autre où n'intervient qu'une molécule d'eau :

$$(2) K.CO - CO.K + H2O = CH2OK - COOK,$$

j'ai introduit, dans un tube contenant du potassium-carbonyle, en suspension dans de l'ammoniac liquéfié, une quantité d'eau rigoureusement pesée, dans la proportion d'une molécule pour deux atomes de potassium (à l'état de potassium-carbonyle). La matière, d'un blanc à peine rosé, est devenue un peu plus foncée; ayant laissé s'évaporer l'ammoniac, j'ai constaté, par une pesée, que l'eau mise s'était bien fixée sur la matière, sans addition d'ammoniac en plus. Traitée par un excès d'eau, elle n'a pas détoné. Or, si la molécule d'eau ajoutée avait donné la réaction (1) au lieu de (2), il y aurait eu dans le tube la moitié de la matière à l'état de potassium-carbonyle non altéré et, par suite, elle aurait détoné ou tout au moins déflagré par

l'action ultérieure de l'eau. D'autres actions que j'étudie en ce moment, permettront d'élucider ce point particulier d'une façon plus précise.

Cette action de l'eau sur le potassium-carbonyle constitue une synthèse de l'acide glycolique qu'on peut peut-être rapprocher de la synthèse de l'acide formique par Berthelot, parce que les produits employés dans ces deux synthèses sont les mêmes; l'ordre seul d'action est différent:

Synthèse de l'acide formique.

Synthèse de l'acide glycolique.

 $2K + 2H^2O = 2KOH + H^2$ 

2CO + 2K = K.CO - CO.K

 $_{2}CO + _{2}KOH = _{2}H - COOK$ 

K.CO-CO.K+2H2O=CH2OH-COOK+KOH

Je continue l'étude des carbonyles alcalins.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur les hydrates d'amines primaires.

Note de M. Felix Bidet, présentée par M. Haller.

Hydrate d'isoamylamine inactive:

$$\frac{\text{CH}^3}{\text{CH}^3}$$
 CH — CH<sup>2</sup> — CH<sup>2</sup> AzH<sup>2</sup> — 2 H<sup>2</sup> O.

A la température ordinaire, la vapeur de cette amine primaire se combine très lentement avec la vapeur d'eau atmosphérique et donne ainsi un composé défini très bien cristallisé. C'est sur ce principe que sont fondées les deux méthodes de préparation suivantes:

1° J'ai introduit quelques grammes d'isoamylamine pure et anhydre dans un long tube de verre disposé verticalement et j'ai placé, à sa partie supérieure, un tampon de coton de verre. Le rôle de ce dernier est de s'opposer, dans une certaine mesure, à l'évaporation dans l'air extérieur de l'hydrate solide déjà formé qui présente, même à froid, une tension de vapeur très appréciable.

L'appareil, étant abandonné à la température ambiante (6°-10°), les premiers cristaux apparaissent au bout de 2 jours à quelques centimètres au-dessous du coton de verre. La cristallisation se développe graduellement de haut en bas et n'augmente plus au bout d'une vingtaine de jours.

2º Dans cette seconde méthode, au lieu de partir de l'amine pure, j'ai pris son chlorhydrate neutre: C<sup>5</sup>H! AzH² — H Cl et je l'ai attaqué par le gaz ammoniac qui met en liberté une partie seulement de la base organique. Pendant 2 heures, j'ai fait passer AzH³ très sec sur le sel finement pulvérisé, mis en suspension dans l'éther anhydre, et refroidi à o°.

Après filtration, le liquide est versé dans une capsule et abandonné à l'évaporation en présence de l'air.

Les cristaux ainsi formés sont plus grands que ceux obtenus d'après la première méthode, qui est beaucoup plus longue que celle-ci, mais ils retiennent un peu d'éther dont l'élimination est difficile.

J'ai vérifié, à plusieurs reprises, que le chlorhydrate d'isoamylamine est insoluble à 0°, dans l'éther anhydre et que les cristaux précédents ne produisent, avec une solution de AzO<sup>3</sup> Ag en présence de AzO<sup>3</sup> H, qu'un trouble très léger.

Si l'on retire du tube, qui sert pour la préparation de l'hydrate, le tampon de coton de verre, on remarque déjà au bout d'une heure que la cristal-lisation diminue de haut en bas. D'autre part, si la température de l'air s'élève de 4° à 5°, le coton de verre étant maintenu dans sa position habituelle, on observe encore que la cristallisation diminue, mais alors de bas en haut.

Dans le premier cas, l'hydrate solide disparaît au contact de la vapeur d'eau atmosphérique pour donner un liquide incolore qui se vaporise très vite. Dans le second cas, la quantité d'amine en vapeur augmente, elle se condense dans les régions supérieures du tube et vient dissoudre les cristaux déjà formés.

Ces faits me permettent de conclure que l'existence des cristaux dépend très nettement du rapport entre la quantité d'eau et la quantité d'amine primaire : un très faible excès de l'un de ces composés entraîne la transformation rapide du solide en un liquide incolore et très volatil.

Chauffés en tube scellé, les cristaux obtenus d'après la première méthode commencent à se sublimer dès 70° et fondent à 95°-96° avec sublimation trés rapide. Le sublimé blanc fond exactement à 95°.

Ces cristaux sont très solubles dans l'eau et dans l'éther pur et présentent une réaction fort basique au tournesol ou à la phtaléine. Ils répondent à la formule  $C^5H^{11}AzH^2-2H^2O$ .

Les cristaux préparés suivant la seconde méthode fondent en tube scellé à 80°-83° avec sublimation très prononcée. Le sublimé blanc fond exactement à 82°. Ils paraissent correspondre à un second hydrate dont je me propose de poursuivre l'étude.

Hydrate d'amylamine normale. — Cette base, placée dans un tube muni d'un tampon de coton de verre à sa partie supérieure et exposé pendant plusieurs jours à la température ordinaire, fournit, comme son isomère,

des cristaux blancs. Malgré plusieurs essais tentés dans des conditions différentes, je n'ai pu recueillir que quelques centigrammes. En tube scellé, les cristaux fondent vers 78° et donnent, à 100°, des gouttelettes incolores qui se condensent dans les parties froides de ce tube où elles se solidifient. Comme ce dernier solide fond déjà à 65°-66°, il est probable que le composé initial, chauffé à 100°, s'est dissocié d'une façon sensible.

Hydrate d'isobutylamine. — Pour préparer ce composé, j'ai choisi la première méthode appliquée à l'isoamylamine, mais je n'ai obtenu dans tous mes essais que des rendements très faibles. Ce résultat me paraît démontrer que l'hydrate solide dérivé de C<sup>4</sup> H<sup>9</sup> Az H<sup>2</sup> est beaucoup plus sensible que le dérivé isoamylique, soit aux variations de la vapeur d'eau atmosphérique, soit aux variations de la température ambiante. L'isobutylamine, qui bout à 66°, est sensiblement plus volatile que l'isoamylamine qui bout à 97°. Il s'ensuit que sa vapeur agit en plus grande masse sur le solide formé dans les régions supérieures du tube et le dissout très rapidement lorsque la température s'élève seulement de 2° ou 3°.

Les cristaux que j'ai obtenus se présentent en longues aiguilles transparentes et très déliées, fort solubles dans l'eau et dans l'éther, très basiques au tournesol ou à la phtaléine. Chauffés en tube scellé, ils fondent nettement à 74° et se subliment très vite à cette température. Le sublimé blanc présente le même point de fusion.

En résumé, l'amylamine normale, l'isoamylamine et l'isobutylamine se combinent à froid avec la vapeur d'eau de l'atmosphère et forment ainsi des hydrates très bien cristallisés, fusibles au-dessous de 100° et remarquables par leur tension de vapeur très prononcée, même au-dessous de leur point de fusion.

MINERALOGIE. — Sur les relations pétrographiques existant entre l'île de Sériphos et les formations environnantes. Note de M. Const. A. Ktenas, présentée par M. A. Lacroix.

L'horizon des kalkgneiss forme la couche supérieure tout autour de l'ellipse granitique de Sériphos; elle n'apparaît que dans la partie septentrionale de l'île; au Sud, en effet, le massif granitique se prolonge jusqu'à la mer et il n'y a que de petits lambeaux des couches inférieures qui se soient conservés aux presqu'îles de Psari et de Trilipaki.

Mais dans l'île de Siphnos, située à 12km vers le Sud, apparaît la couche en question; la roche schisteuse prédominante y est le même kalkgneiss qu'à Sériphos, avec de rares intercalations de kalkglimmerschiefer; pourtant il s'agit ici d'un horizon supérieur de la même couche, horizon caractérisé par deux niveaux de calcaire cristallin et par des roches sodiques; ces dernières sont réunies dans le cap le plus rapproché de Sériphos.

Des conditions analogues se présentent à l'île de Syra (¹); quant à la présence d'intercalations de gneiss à biotite au sud de cette île, je n'y attache plus aujourd'hui une importance particulière, du moment qu'il a été démontré qu'à Sériphos une telle roche peut exister près des gisements de fer.

Kythnos enfin, dont la distance de la côte nord de Sériphos ne surpasse pas 15<sup>km</sup>, elle aussi est constituée en grande partie par le même horizon.

Nous avons donc dans les îles qui entourent Sériphos, un horizon qui est la continuation immédiate, vers le haut, de la couche la plus récente de cette île. Mais que dans cet horizon il faille distinguer plus d'un horizon géologique, ce qui est très vraisemblable, c'est à quoi je ne saurai donner aujourd'hui une réponse décisive.

A comparer les directions des couches dans les îles en question, on ne saurait trouver aucune uniformité; les plis sont courts, et la plupart du temps ils changent de direction en prenant des dispositions mi-périclinales de petite courbure.

Il paraît d'ailleurs que cette anomalie existe dans d'autres îles de l'archipel; outre M. Philippson (²) qui à plusieurs reprises revient sur ce phénomène et moi-même qui l'ai suivi à l'île de Syra (³), c'est M. Cayeux qui en a donné la description sur les îles de Myconos et de Délos (⁴). Je ne pense pas qu'on puisse en conclure que la résultante de la poussée orogénique n'a pas de direction définie; bien au contraire, cette résultante se dirige vers le N-NE et le NE, et c'est la présence des massifs granitiques qui produit, comme à Sériphos, cette disposition particulière. A l'est de Syra, on connaît encore deux massifs granitiques; celui de Ténos et celui de Délos-Myconos; quant à la nature et à l'influence du premier, nous ne savons pas grand'chose; nous sommes au contraire très bien documentés,

<sup>(1)</sup> Tschermaks Mitteilungen, t. XXVI, 1907, p. 257.

<sup>(2)</sup> Beiträge zur Kenntnis der griechischen Inselwelt, 1901.

<sup>(3)</sup> Loc. cit., p. 261.

<sup>(4)</sup> Comptes rendus, t. 152, p. 1529.

grâce aux recherches de M. Cayeux (1), sur la nature du granite de Délos et de Myconos, bien que les calcaires n'y aient été conservés qu'en des points isolés et insignifiants comme surface. L'analogie avec les phénomènes métamorphiques de Sériphos est manifeste.

Si l'on se dirige vers le Nord, c'est dans l'Attique qu'on trouve des phénomènes analogues; le granite de Plaka (au Laurium), présente, aussi bien au point de vue de la constitution et de la structure qu'au point de vue des couches encaissantes, une analogie remarquable avec les précédentes; elle suffit à montrer qu'il ne s'agit que du même granite qu'à Sériphos.

Le granite a atteint à Plaka des couches plus récentes, puisqu'il vient en contact immédiat avec le glimmerschiefer de Lepsius, qui est l'équivalent des couches schisteuses de l'horizon de Siphnos, de Syra et de Kythnos (2).

Cependant l'intensité et la nature du métamorphisme ne sont pas ici, à un autre point de vue, différentes qu'à Sériphos; on y trouve, par exemple, des couches considérables des cornéennes, surtout des cornéennes à augite et à épidote, là où les formations primitives étaient riches en calcium; c'est l'horizon des roches désignées comme plakites et qu'on a considérées à tort comme provenant du métamorphisme de glimmerschiefer (\*). La couche des cornéennes de l'Attique n'est pas la continuation de celle de Sériphos; elle se trouve à un horizon plus élevé; d'après le parallélisme fait dans ce travail, on doit rechercher la continuation des couches 1, 2 et 3 de Sériphos, immédiatement au-dessous de la couche inférieure de l'Attique.

Je n'ignore pas les tentatives antérieures, basées soit sur des raisons géologiques (Lepsius, Philippson, Deprat, Négris), soit sur des relations minéralogiques (4), qui ont été faites pour paralléliser les formations cristallines de l'Attique avec celle des Cyclades.

Négris a pu parvenir à déterminer l'âge triasique de deux des principales couches calcaires cristallines de l'Attique et par conséquent de la partie la plus considérable de ses formations cristallophylliennes (5); en considérant le parallélisme posé, nous ne pouvons qu'admettre que les couches

<sup>(1)</sup> Description physique de l'île de Délos, I, 1911.

<sup>(2)</sup> Tchermaks Mitteilungen, t. XXVI, 1907, p. 265.

<sup>(3)</sup> Geologie von Attika, 1893, p. 122.

<sup>(4)</sup> A. LACROIX, Sur la constitution minéralogique de l'île de Polycandros (Comptes rendus, 22 mars 1897).

<sup>(5)</sup> Comptes rendus, t. 154, p. 1743.

de Kythnos, de Syra et de Siphnos doivent être rangées, sinon toutes, au moins la majorité d'entre elles, dans la période géologique mentionnée (¹). Mais dans ce cas les couches des horizons 1, 2 et 3 de Sériphos doivent être rapportées à des formations paléozoïques; celles-ci, aussi bien que les couches triasiques superposées, ne présentent guère au nord de l'Attique, de caractère métamorphique.

La conclusion qu'on peut tirer de la comparaison faite plus haut est l'analogie de la nature des éruptions granitiques dans la partie nord du massif cristallophyllien de la Grèce sud-orientale (ce massif comprend les formations cristallines de l'Attique, de l'Eubée méridionale et des Cyclades, et il se prolonge par les formations des îles d'Ikaria et de Samos vers le massif cristallophyllien de Lydie et de Carie en Asie Mineure).

Aussi ne suis-je pas éloigné d'admettre que la cause du métamorphisme du massif en question doit être cherchée dans l'influence des éruptions granitiques et des vapeurs et des solutions qui les suivent; c'est à de tels phénomènes que j'avais attribué l'existence des provinces pétrographiques parmi les schistes cristallins (2).

Cependant, on ne saurait donner encore une réponse définitive à cette question, avant que l'on ait fait des recherches minutieuses sur la nature des autres massifs granitiques (incontestablement éruptifs) et des roches encaissantes.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — Sur l'adaptation de la vigne aux différentes conditions de vie créées par des tailles d'époques différentes et de ses conséquences sur l'évolution des hydrates de carbone de réserve. Note de M. J.-L. VIDAL, présentée par M. Gaston Bonnier.

En faisant varier l'époque de la taille de la vigne, dans le sens de l'avance ou du retard, à partir d'une date précédemment fixée au mois de décembre (3), on élimine, avec les sarments, une quantité de réserves de plus en plus forte, au préjudice de la portion respectée des ceps (troncs et racines).

<sup>(1)</sup> Les traces d'algues que Négris a reconnu dans quelques-uns de ces horizons calcaires et qu'il a rapporté à la gyropolle (*Comptes rendus*, t. 156, p. 829) militent en faveur de cette opinion.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 27 juillet 1908.

<sup>(3)</sup> J.-L. Vidal, Prix Grimaud de Martin de la Soc. des Agric. de France en 1911, et Rev. de Vitic., nos 895 à 903.

C. R., 1914, 1er Semestre. (T. 158, No 12.)

A chaque diminution de la somme des réserves, correspond une réaction physiologique de la part de la plante, qui retarde de plus en plus son bourgeonnement (¹).

I. Les vignes bourgeonnées tard évoluent dans une saison plus avancée, et développent la majeure partie de leurs organes aériens dans un milieu plus chaud, plus sec et surtout plus riche de lumière.

Or, la vigne est très sensible aux lois générales d'adaptation au milieu, qui ont fait l'objet des études expérimentales classiques de M. Gaston Bonnier (2). Des bourgeons d'un même cep, ou des ceps bien comparables ont été cultivés, les uns dans le milieu aérien normal, les autres dans un milieu voisin du précédent, mais avec excès de température dans l'expérience A; réduction de l'intensité lumineuse dans l'expérience B; durée du jour diminuée de moitié dans l'expérience C.

L'excès de température a surtout accéléré la croissance, tandis que la réduction de l'éclairement a eu davantage d'action sur la forme et la structure des organes :

÷	Í	Epaisseu	Épaisseur du r tissu				
Feuilles sarments	Mat. sèche Mat. fraiche	du limbe.	en palissade.	Feuilles.	Mérithalles.	Fleurs.	Lignification.
	•		Écl	airement	réduit.	-	
1,23	0,19	924	28µ {	petites et pâles	longs . et minces	avortées	mauvaise
•			Écla	irement	normal.		
2,24	0,26	176µ	60µ {	grandes et vertes	courts )	non avortées	bonne

Dans les vignobles, certains bourgeons poussés accidentellement à travers la masse compacte des feuilles, dans une demi-obscurité, offrent des modifications semblables sur tout le trajet à lumière atténuée.

Des vignes taillées en décembre (bourgeonnées tôt) et d'autres fin mars (bourgeonnées tard) ont présenté pareilles différences, plus réduites mais réelles, plus accusées en 1911 qu'en 1912.

<sup>(1)</sup> J.-L. VIDAL, loc. cit.

<sup>(2)</sup> Gaston Bonnier, Rev. gén. de Bot., t. II, 1890; t. VII, 1895; 1905, p. 287.

24 mai 1912. Feuilles	Floraison en 1911.								
de rang 1 à 4.	Surf. Long.			Poids de 100cm² de feuilles					
Poids moyen.	feuilles. Moyenne.	mérithalles. Moyenne.	Feuilles Sarments	fraiches.	sèches.	Avortement des fleurs.			
		T	aille d'hiv	er.					
ı,46	156,7	7,93	105,8	2,1	0,52	marqué			
		Tail	le de print	emps.					
2,22	165,5	7,46	125,0	2,2	0,63	atténué			

II. Enfin l'étude de l'évolution des hydrates de carbone de réserve, pendant l'été, montre que ceux-ci sont plus abondants, jusqu'après la floraison, dans les sarments et les feuilles des plants taillés tard (bourgeonnés tard); et ils ne s'épuisent pas plus vite dans les racines, en dépit d'une végétation plus rapide :

Hydrates de carbone de réserve (pour 100 de matière sèche).

	Racines.			Sarments.		Feuilles (moyenne de six résultats).	
	Taille d'hiver.	Taille de printemps.	Taille en deux temps.	Taille d'hiver.	Taille de printemps.	Taille d'hiver.	Taille de printemps.
Débourrement  Bourgeons de 10 <sup>cm</sup> .  Floraison: début  " fin  Véraison: début  Maturité  Chute des feuilles.	23,35 22,24 25,30 22.98	27,40 24,63 21,81 23,40 24,00 23,59 26,80	25,30.	6,67 10,68 20,80 20,80 24,72 29,47 30,14	6,44 11,78 21,64 { 22,15 } 23,59 27,38 29,73	13,43	

On voit aussi qu'avec les tailles dites « en deux temps » (¹) la dépense importante de réserves nécessitée par la phase végétative parcourue avant la retaille doit être répétée deux fois pour un résultat unique. Si bien que les ceps taillés « en deux fois », dont la proportion des réserves radiculaires est de 25,3 pour 100 au moment de la retaille, se trouvent reculés au point où les pieds taillés en une fois au débourrement dosaient encore 27,4 pour 100 et ceux taillés en hiver 29,2 pour 100.

Les vignes taillées tardivement, bourgeonnées tard, développent donc l'appareil assimilateur comparativement à la construction ligneuse et fixent,

<sup>(1)</sup> Une première taille très longue l'hiver; la deuxième normale au printemps (contre les gelées) retarde les bourgeons de base.

par unité de temps, une quantité plus grande d'hydrates de carbone. Au moins pendant l'âge d'activité optimum des feuilles (') développées avant que le milieu se soit uniformisé à l'approche du solstice d'été.

La taille « en deux temps », avec retaille très tardive, ainsi d'ailleurs que les tailles en une fois extrêmement tardives, ont pour conséquence une alimentation fort irrégulière des bourgeons conservés, dont les uns sont encore endormis quand d'autres ont plusieurs centimètres. Les premiers souffrent, par la suite, de la concurrence victorieuse des seconds pour des provisions déjà réduites. L'action nuisible des gelées sur la vigueur des ceps, obligés à repousser de nouveaux bourgeons après le gel, semble procéder de causes analogues.

PHYSIOLOGIE. — Action sur certains organismes d'un courant d'eau artificiel. Note de M. MARAGE, présentée par M. d'Arsonval.

Dans une Communication faite à l'Institut général psychologique, le 8 décembre 1913 (quelques expériences sur le pendule des sourciers), je disais:

Dans l'état actuel de nos connaissances, il faut limiter les recherches à un seul point, qui est le suivant :

Existe-t-il actuellement des sujets capables d'indiquer en dehors de tout sondage et de tout phénomène apparent de nature géologique, botanique ou physique, l'emplacement, la profondeur et le débit de courants d'eau artificiels ou naturels?

Lorsqu'il sera prouvé, d'une façon indiscutable, que la réponse à cette question est affirmative, il sera temps de faire des recherches pour trouver l'explication du phénomène.

L'expérience la plus simple consiste à faire déterminer par un sujet, le moment ou un courant d'eau intermittent passe dans une conduite.

Deux sortes de recherches ont été faites :

Première expérience. — Un sourcier amateur, muni d'un pendule tenu à la main, est placé sous une tente, au-dessus d'une conduite d'eau souterraine; il lui est impossible de voir deux personnes chargées de vérifier les résultats, et de manœuvrer la vanne de commande du départ d'eau.

Toutes les dix minutes, on marque si l'eau coule dans la conduite, ou si la conduite est vide. Au bout d'une heure, c'est-à-dire après six expé-

<sup>(1)</sup> Voir Kreusler, d'après Deherain, Traité de Chimie agricole, p. 83.

riences, on compare les résultats trouvés avec ce qui a été fait par les vérificateurs.

Il n'y a eu que deux reussites sur six opérations. — Les expériences ont été renouvelées et ont donné des résultats à peu près semblables, sauf une fois où l'on a eu quatre réussites sur six expériences; mais le sujet luimême les attribue au hasard.

On a ensuite recommencé les mêmes recherches dans les mêmes conditions, avec un sourcier professionnel très réputé pour ses succès: les résultats ont été analogues.

Deuxième expérience. — On pouvait objecter que l'eau, contenue dans des conduites étanches, perd ses propriétés d'action sur certains organismes. Alors, on a recommencé les expériences, avec un autre sujet, en employant une gouttière ouverte, hémi-cylindrique; elle est placée à la surface du sol et parcourue par un courant d'eau intermittent.

Quand toutes les précautions étaient prises pour que le sujet ne fût guidé par aucun signe extérieur, les expériences ne réussissaient pas plus que dans le cas précédent; mais s'il subsistait le moindre indice, agissant sur la vue ou sur l'oreille, l'expérience réussissait toujours.

Interprétation des résultats. — Dans les expériences précédentes, les sujets me faisaient remarquer qu'ils ne possédaient pas leur liberté d'action, car, malgré eux, ils étaient obsédés par la préoccupation de savoir s'ils réussiraient ou ne réussiraient pas. Ce qui revient à dire: influence contrôle plus grande que influence eau. C'est possible, mais alors, dans toute expérience précise, avec un contrôle sérieux, la même objection subsistera.

De plus, on me fait remarquer que l'eau naturelle n'a pas les mêmes propriétés que l'eau des conduites; c'est ce qu'il faudrait démontrer.

Je crois qu'il serait prématuré de conclure qu'il n'y a rien de sérieux dans la sourcellerie; trop de faits ont été observés par des savants dont la bonne foi est au-dessus de tout soupçon. Mais on parle toujours des réussites et jamais des insuccès, qui doivent exister dans la recherche des sources; puisque les expériences sur les conduites d'eau artificielles ont été négatives, il faudrait maintenant connaître le pourcentage des succès, qu'un très bon sourcier obtient sur le terrain. De plus, il faudrait chercher si un géologue, opérant dans les mêmes régions avec des procédés scientifiques, ne réussirait pas aussi bien.

ZOOLOGIE. — Sur les « tubercules oculaires » des Crustacés podophtalmes. Note de M. H. Coutière, présentée par M. E.-L. Bouvier.

Le pédoncule de l'œil des Crustacés podophtalmes présente parfois un organe spécial, dont le type le plus parfait se rencontre chez les Pénéides bathypélagiques du genre Gennadas, où il a été signalé depuis longtemps. Le ganglion ophtalmique logé à la base du pédoncule, indépendamment du nerf qui le relie à l'œil composé distal, émet latéralement un autre nerf, très visible par transparence. Celui-ci se termine dans une volumineuse saillie conique supéro-interne, au milieu d'une petite masse de tissu qui remplit l'extrémité du cône. Sp. Bate décrit ce « tubercule oculaire » des Gennadas comme un œil supplémentaire, muni d'une lentille simple.

Je n'ai pas réussi à voir une telle lentille. Le tissu qui remplit l'extrémité du cône se montre formé entièrement de séries allongées de cellules ganglionnaires, parmi lesquelles, à la base, des éléments bipolaires se font remarquer par leur grande taille. L'absence de pigment et d'appareil dioptrique rend bien improbable l'hypothèse d'un organe de vision.

Le même organe, mais déjà bien moins volumineux, a été signalé aussi chez les Nébalies, chez les Schizopodes des genres Gnathophausia, Eucopia, Bentheuphausia, diverses espèces d'Euphausia. C'est la « papille oculaire » de G.-O. Sars. J'ai montré son existence chez les Crevettes de la famille des Hoplophoridés, elle existe aussi chez les Glyphocrangon; mais cet organe est bien plus répandu qu'il ne paraît. Si on le suit, par exemple, chez les Hoplophoridés, on le voit graduellement diminuer de taille depuis les genres Hoplophorus et Systellaspis, où il est maximum, à travers les espèces Acanthephyra purpurea, microphtalma, pleuracantha, pulchra, jusqu'à ce que, chez cette dernière, il ne fasse plus saillie et se réduise à un espace lenticulaire convexe.

Chez les Pandalidés, c'est toujours sous la forme d'un espace lenticulaire non saillant qu'on les rencontre. Sur les yeux les plus volumineux, c'est une petite plage de o<sup>mm</sup>, 5 de grand axe, située près du bord cornéen. Elle est facile à voir par examen direct, et surtout elle est seule à se colorer lorsqu'on essaie de teindre l'ophtalmopode à l'aide d'un colorant quelconque. Cela tient à ce que cet espace est séparé de la surface par une cavité presque virtuelle délaminée entre l'organe lui-même et une mince cuticule, cavité qui se remplit de colorant (1).

Enfin, cet organe peut se réduire encore, et devenir un cercle minuscule, que permettent seulement de déceler sa position supéro-interne, et, après coloration, son contour circulaire nettement tranché. C'est ainsi qu'on le trouve chez de nombreuses espèces d'Euphausia, chez les Sergestidés, les Pasiphæidés, diverses espèces d'Hippolytidés, de Palémonidés, de Crango-nidés. L'organe subit chez les Pénéides une réduction graduelle, comparable à celle qu'on observe chez les Euphausidés et les Eucyphotes.

Le fait qu'un tel organe, visiblement sensoriel, atteint sa plus grande complication chez des Pénéides essentiellement bathypélagiques, implique une relation entre cet organe et un tel genre de vie (appréciation de quelque qualité physique de l'eau, par exemple?). Mais sa généralité, et son état le plus souvent rudimentaire, font penser à une disposition primitive, ayant persisté depuis les Leptostracés jusqu'aux Macroures nageurs inclusivement, ayant disparu chez les autres Décapodes.

Or il est un autre organe sensoriel, d'ailleurs tout aussi énigmatique, qui appelle la comparaison avec le précédent. C'est l'organe frontal, pair ou impair, des Phyllopodes, des Cladocères, de certains Copépodes adultes, des Cirripèdes, des Euphausidés et des Pénéides (²) larvaires, organe dont Claus a si complètement décrit l'évolution chez les Branchipes. On y voit que cette paire d'organes, formés de très bonne heure, presque sessiles et toujours dépourvus de pigment, consistent en une saillie hémisphérique ganglionnaire, en relation avec le cerveau par un nerf volumineux, très peu distinct du tractus optique, et dont ce dernier ne se sépare que bien plus tard.

L'analogie de forme et de position que présentent ces organes des Bran-

<sup>(1)</sup> Il n'est guère, chez les Crustacés, qu'un autre cas comparable. C'est la singulière disposition des yeux des Apus, lesquels, y compris l'œil nauplien, et sans doute les organes frontaux contigus, sont séparés de l'intérieur par un semblable espace en forme de fente, s'ouvrant par un pore à l'extérieur, et limité par une mince cuticule. Il n'est pas impossible que l'organe des Pandalidés rappelle un vestige de cette structure.

<sup>(2)</sup> Au stade Calyptopis chez les premiers, Protozoé chez les seconds, alors que les yeux composés sont encore sessiles. Les Euphausidés et les Pénéides sont jusqu'à présent les seuls « Natantia » possédant des organes frontaux larvaires et des « papilles oculaires » plus ou moins développées chez les adultes. C'est dire que leur étude serait particulièrement propre à montrer si les deux organes se substituent l'un à l'autre au cours du développement.

chipes avec l'ophtalmopode des Gennadas est tout à fait frappante. Il suffirait, pour la compléter, d'imaginer que l'organe frontal, au lieu de rester en place, est englobé dans la région destinée à donner le pédoncule de l'œil, et se trouve ainsi porté par ce dernier (¹). Cette migration aurait nécessairement pour résultat d'allonger le nerf de l'organe et de le porter au contact du ganglion ophtalmique. Or, c'est ce que l'on constate chez les Gennadas. En apparence, le nerf du « tubercule oculaire » naît du relai ganglionnaire du pédoncule; en réalité, comme des coupes sérices le montrent nettement, le nerf traverse la masse du ganglion sans rien lui emprunter, de sorte que son origine réelle est cérébroïde.

Il est donc permis de supposer que les organes frontaux, au même titre que l'œil nauplien dont on connaît la persistance, se rencontrent encore chez les Crustacés supérieurs. Avant de disparaître totalement, comme ils semblent le faire à partir des « Reptantia », ils assumeraient une fonction spéciale chez les Gennadas et les espèces comparables par leur genre de vie.

ZOODOGIE. — La formation du gonophore chez Tubularia indivisa. Note de M. P. Benoît, présentée par M. Yves Delage.

Pour classer les opinions des nombreux auteurs qui ont fait l'étude de la formation du gonophore chez les Hydraires, il est nécessaire de diviser cette étude en deux parties principales :

- 1º La formation du noyau médusaire ou glockenkern;
- 2º L'origine des cellules génitales.
- I. Formation du noyau médusaire ou glockenkern:

Tous les auteurs s'accordent à donner au glockenkern une origine ectodermique: Agassiz (1860), Allmann (1872), Ciamician (1879), Hamann (1882), Weissmann (1883), Jickeli (1883), Talwitz (1885), Tichomiroff (1887), Brauer (1891), R. Schneider (1902), Gætte (1907), Hargitt (1910), Kühn (1910), Delsmann (1911), Verey (1912).

<sup>(1)</sup> Quant à la réalité matérielle d'un tel déplacement, on peut au moins en donner un exemple emprunté aux Insectes : les mouches du genre Diopsis ont leurs yeux composés portés à l'extrémité de longs prolongements non articulés, et la formation de ces derniers s'est trouvé entraîner les antennes, qui se trouvent presque à l'extrémité de ces pédoncules. En fait, et malgré l'aspect insolite de l'Insecte, les rapports de position des antennes avec les yeux ne sont pas changés.

Pour eux, la première apparition d'un gonophore, ou d'une méduse, est une petite évagination dans laquelle la tige du polype donne un diverticule intéressant les deux feuillets primordiaux, ectoderme et endoderme. Au sommet du bourgeon, il y a prolifération des cellules ectodermiques qui va enfoncer l'endoderme et former le bourgeon médusaire ou glockenkern.

Kühn (1910) décrit une exception, sur laquelle il n'insiste pas, qu'il ne signale même pas dans ses conclusions, exception qui, à mon avis, a une grande importance. Pour cet auteur, chez Coryne fructicosa, au sommet de la première évagination du gonophore, il se produit, dans une petite région endodermique, une multiplication de cellules indifférentes qui va donner le noyau médusaire ou glockenkern.

Le glockenkern est donc ici d'origine endodermique.

J'ai étudié la formation du noyau médusaire chez *Tubularia indivisa* et chez *Myriothèla phrygia*. Chez *Tubularia indivisa*, j'ai constaté l'existence de deux sortes de colonies de polypes:

1º Des colonies à polypes très gros et à gonophores excessivement nombreux, poussant à la belle saison;

2º Des colonies de polypes beaucoup plus petits et à gonophores relativement rares, poussant à la mauvaise saison.

Dans les premiers, les gonophores jeunes ont une cavité gastrale très développée, les cellules endodermiques sont petites et très pressées les unes contre les autres, les cellules de régénération y sont très peu abondantes. Dans les seconds, les gonophores jeunes ont une cavité gastrale excessivement réduite, les cellules endodermiques y sont très grandes, les cellules interstitielles ou de régénération y sont très abondantes.

Dans les gonophores d'été, il est très difficile de voir des stades de début du glockenkern, c'est-à-dire que les stades les plus jeunes que j'ai pu observer avaient déjà 8 cellules et la pression exercée par eux sur la basale et l'ectoderme amincis laissait supposer que ce noyau médusaire embryonnaire pouvait être de nature ectodermique.

Il n'en a pas été de même avec les gonophores d'hiver. En effet, chez ceux-ci, j'ai pu avoir des gonophores dans lesquels, à la partie distale de l'évagination, une cellule interstitielle ou de régénération, de nature endodermique en mitose, va donner la formation initiale du glockenkern. J'ai pu avoir ensuite les stades à 2 cellules, à 4 cellules, à 8 cellules, à 16 cellules, etc.

Jamais, dans ces gonophores, le noyau médusaire ne fait saillie dans l'ectoderme, lequel n'est sensiblement pas modifié.

A mon avis, si l'on n'examine pas le stade de début du glockenkern, on

est facilement amené à accepter une origine ectodermique pour celui-ci, mais si on a la bonne fortune de tomber sur un de ces stades, il est impossible de douter de l'origine endodermique du noyau médusaire. En effet, déjà, le glockenkern à 8 cellules, par sa pression sur la basale, anéantit celle-ci, l'ectoderme lui-même étant fortement pressé, les cellules du noyau médusaire ont parfaitement l'air de cellules ectodermiques en prolifération.

II. Origine des cellules génitales. — Ici les opinions sont plus partagées que dans la première partie.

Pour Agassiz (1860), Goette (1907) et Pérez (1912) le glockenkern serait la masse germinative et le développement des cellules germinatives commencerait déjà au fond du noyau médusaire avant que le manubrium ait pris naissance.

Pour Jickeli (1883), Brauer (1891), K. Schneider (1902) les cellules germinales dérivent des cellules interstitielles de l'ectoderme qui passent de l'ectoderme dans l'endoderme en traversant la basale et de là dans le lieu de maturité, c'est-à-dire dans

le glockenkern.

Pour Tichomiroff (1887), les cellules génitales sont de nature endodermique. A son avis, le canal endodermique du bourgeon le plus jeune se sépare en deux moitiés : une supérieure formée de cellules cubiques, une inférieure formée de cellules cylindriques. La moitié supérieure, c'est la zone germinative qui s'épaissit dans la région de l'invagination ectodermique, fait saillie en tumeur dans la cavité gastrale, mais peu à peu, les cellules s'en vont dans cette invagination c'est-à-dire dans le glockenkern.

Pour Ciamician (1879), Weissmann (1880-1883) et Thalwitz (1885) les cellules germinales dérivent de la lamelle basale du glockenkern et ces auteurs prennent

l'ectoderme du manubrium pour le lieu germinatif.

Je me range à l'opinion soutenue par les auteurs ci-dessus. Les produits génitaux se forment bien dans le glockenkern et aux dépens de l'épithelium externe du manubrium qui, d'après eux, est ectodermique; d'après moi, endodermique. Au moyen de coupes appropriées, il est facile de se rendre compte que les mitoses sont très nombreuses dans le noyau médusaire, ce qui, évidemment, exclut à peu près complètement toute idée d'émigration. Sur ces coupes, on constate que, lorsque la cavité du glockenkern est complètement formée, le noyau médusaire est réduit à une seule couche de cellules et le manubrium se trouve déjà à un stade très avancé. C'est alors qu'on voit des cellules génitales prendre naissance aux dépens de l'épithélium externe du manubrium; on y rencontre des stades de synapsis, ce qui indique qu'on a affaire aux gonocytes de premier ordre. Les cellules interstitielles ectodermiques qui, d'après Brauer, deviennent cellules génitales, ne sont à mon avis, comme l'a déjà dit Pérez, que des nids de prolifération pour les nouveaux gonophores qui se formeront par la suite.

J'ai étudié également la formation du gonophore chez Myriothela phrygia, où l'origine endodermique du glockenkern et des cellules génitales est aussi évidente.

ZOOLOGIE. — Sur les formes d'involution d'un Infusoire cilié dans le rein d'un Céphalopode. Note de M. Bernard Collin, présentée par M. Yves Delage.

Si l'on dilacère avec précaution, dans un peu d'eau de mer, les corps fongiformes du rein d'une petite Seiche commune en Méditerranée, Sepia elegans d'Orbigny, il n'est pas rare d'en voir sortir des Infusoires géants, d'un blanc laiteux opalescent, nageant vivement comme des Planaires. Leur forme générale est celle d'un cylindre très allongé, aux extrémités arrondies, souvent renflé antérieurement comme une massue et passant par contraction à un ovoïde trapu, à peine deux fois plus long que large. Leurs dimensions peuvent atteindre jusqu'à 4mm dans le sens antéro-postérieur et environ un tiers à un quart de millimètre dans le sens transversal, ce qui paraît constituer le maximum de taille relaté jusqu'ici dans ce groupe de Protistes.

Un examen superficiel au microscope permet d'y reconnaître une striation très évidente, transversale ou oblique, qui n'est autre que la trace des lignes d'implantation des cils garnissant, en spirales parallèles et serrées, toute la surface de l'organisme. Le corps est entièrement rempli par des enclaves vitellines de grosseurs à peu près égales entre elles, ne laissant libre qu'une bordure ectoplasmique étroite, plus épaissie vers l'avant, où elle semble former comme une coiffe céphalique. Chez les exemplaires parvenus au terme de leur croissance, les méthodes de coloration (même sur les coupes en série) ne permettent de déceler aucune apparence de noyau, ni de grains chromatiques.

Une étude du développement permet de s'assurer que ces étranges organismes qui sembleraient, à première vue, en pleine prospérité physiologique, malgré l'absence totale d'éléments chromatiniens, sont en réalité les stades hypertrophiques et dégénératifs d'un Infusoire bien connu, vivant chez cette même Seiche: la Chromidina elegans, découverte par Fættinger en 1881. J'ai pu établir en effet que ces Chromidina qui, à l'état normal, se fixent temporairement par leurs cils à l'extérieur des corps fongiformes (ou bien nagent en liberté dans le liquide urinaire) sont susceptibles de pénétrer

parfois dans les follicules eux-mêmes, en traversant l'épithélium, et, tombant alors dans les lacunes sanguines qui en tapissent la paroi, d'y demeurer indéfiniment prisonnières. Elles sont soumises, en ce milieu nouveau, dans des conditions d'immobilité relative et de nutrition osmotique très intense, à une sorte de gavage continu qui devient la cause déterminante de leurs transformations. Leur taille s'accroît rapidement et dépasse bientôt de beaucoup celle des plus grands individus libres (1mm au maximum), tandis que le rétrécissement collaire toujours si net chez ces derniers, en arrière de la partie céphalique renflée, tend à s'atténuer. Le noyau qui, aux stades normaux, est toujours en réseau continu, avec fins tractus de linine unissant les masses chromatiques (voir Dobell, 1909), se fragmente en articles indépendants, de plus en plus nombreux, épars dans le cytoplasme.

Au cours de ce processus, des réserves s'élaborent : d'une part, sous forme de granulations graisseuses, abondantes surtout au début; d'autre part, sous forme de plaques vitellines qui paraissent provenir de la transformation directe des substances du noyau. De place en place, aux stades moyens d'involution, on reconnaît encore sur un trajet plus ou moins long, un rameau nucléaire intact, souvenir persistant de l'ancienne structure. Plus tard, on ne rencontre que des grains isolés, et sur la fin le vitellus reste seul, avec la mince pellicule d'enveloppe, pour constituer l'Infusoire.

C'est alors qu'intervient la réaction de l'hôte. Les Chromidina, d'ordinaire réunies en grand nombre (15 à 30 et même 40) dans un seul follicule rénal qu'elles distendent énormément, sont envahies par les phagocytes du sang qui les pénètrent de toutes parts et englobent leur vitellus. Les limites entre Infusoires voisins disparaissent et l'on n'a plus, dans la tumeur folliculaire, qu'une sorte de bouillie blanchâtre comparable au pus d'un abcès. Puis, à mesure que la digestion s'accentue, les cellules leucocytaires mobiles se transforment en cellules fixes à partir de la zone périphérique, en gagnant vers le centre, et donnent naissance à un tissu conjonctif serré. La cicatrisation a donc lieu par sclérose, comme dans un poumon tuberculeux par exemple, les parties attaquées demeurant en place anatomiquement, mais se trouvant inutilisables au point de vue fonctionnel.

Ces faits sont à rapprocher, en ce qui concerne les Infusoires, des diverses manifestations d'hypertrophie dégénérative signalées déjà par moi (1909 et 1911), en culture et en nature, chez divers Acinétiens.

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — L'action de quelques substances pharmaceutiques sur le développement du cancer expérimental. Note de M. Theodor Mironescu, présentée par M. Henneguy.

Il est très important, au point de vue thérapeutique, d'établir quelles sont les conditions qui favorisent la production et le développement des métastases cancéreuses, parce que, s'il est facile de traiter une tumeur au commencement de son développement, il est au contraire très difficile d'essayer un traitement quand les métastases cancéreuses se sont produites dans tout l'organisme.

Pour le cancer expérimental la question de la provenance des métastases a une importance capitale, car, bien que les recherches soient déjà très nombreuses, les métastases microscopiques et macroscopiques pour le cancer transplanté sont encore assez rares. Il n'y a aucun doute qu'il y a des variétés de cancer qui produisent plus souvent des métastases que d'autres, et c'est justement les conditions du développement de ces métastases qui méritent une étude spéciale.

En cherchant à connaître l'action des différentes substances chimiques qui pourraient contribuer au développement du cancer chez les Souris, j'ai été frappé d'un fait qui mérite d'être signalé.

Les expériences ont été faites avec du matériel de cancer transplanté (adéno-carcinome) qui provenait du Kaiserliches Gesundheitsamt de Berlin.

J'ai fait des expériences avec différentes substances telles que le néosalvarsan, le bisulfate de quinine et l'extrait d'opium.

La tumeur expérimentée par nous était très virulente, vu que nos inoculations ont donné presque 100 pour 100 de résultats positifs. Sur 146 transplantations nous n'avons eu, en effet, que trois cas négatifs. Les inoculations ont été faites avec une aiguille, ou en faisant usage d'une seringue; le résultat a été le même avec les deux méthodes.

Les parcelles de tumeur, coupées en fragments aussi petits que possible à l'aide de ciseaux stérilisés, étaient émulsionnées soit dans un peu de sérum physiologique, soit dans les solutions que nous expérimentions, où elles séjournaient de 10 à 15 minutes.

Les solutions employées ont été les suivantes :

- a. Néosalvarsan, og, 30; eau distillée, 2cm3.
- Cette solution mère a été utilisée dans les proportions suivantes :
- 1º V-VIII gouttes de cette solution dans 2cm3 d'eau distillée;
- 2º XX gouttes de cette solution dans 2cm3 d'eau distillée;
- 3º Solution de néosalvarsan et eau distillée aa' cm³.
- b. Bisulfate de quinine, 15; eau distillée, 105; solution utilisée dans les proportions suivantes:
  - 1º 1cm3 de cette solution pour 2cm3 de sérum physiologique;
  - 2º XX gouttes de cette solution pour 2cm3 de sérum physiologique.
    - c. Extrait d'opium, 05,50; eau distillée, 55:
  - ocm3,50 de cette solution pour 2cm3 de sérum physiologique.

Les expériences ont toujours été accompagnées d'expériences de contrôle, dans lesquelles nous transplantions des parcelles de tumeur émulsionnées dans du sérum physiologique.

De toutes ces substances, le néosalvarsan nº 1 a donné des résultats remarquables. Quinze souris, qui ont été inoculées de cette façon, avaient de nombreuses métastases (au foie, aux poumons et aux ganglions mésentériques). Dans un cas, la capsule surrénale était complètement enchâssée dans des métastases cancéreuses. Il convient de mentionner que, chez aucune des nombreuses souris de contrôle auxquelles j'ai transplanté cette tumeur, je n'ai trouvé de métastases dans les organes abdominaux, ni dans les poumons.

La solution n° 2 de néosalvarsan a empêché le développement du cancer; quant à la solution n° 3, elle a causé la mort de l'animal 24 heures après l'inoculation. On peut donc constater que, si le développement des métastases dépend tout d'abord de la tumeur transplantée, il semble qu'une faible solution de néosalvarsan accroît la vitalité de cette tumeur et favorise la formation des métastases.

La solution de quinine a donné des résultats tout à fait différents. Les deux solutions, n° 1 et n° 2, ont arrêté d'une façon évidente la croissance du cancer. La solution n° 2 n'a permis le développement du cancer que chez 3 des 15 souris inoculées, tandis qu'avec la solution n° 1 le cancer ne s'est développé chez aucune des 15 souris inoculées.

L'extrait d'opium semble n'avoir aucun effet, car la tumeur s'est développée chez toutes les souris qui ont reçu des portions de tumeur traitées avec de l'extrait d'opium dans le même temps que chez les souris de contrôle. CHIMIE BIOLOGIQUE. — Sur l'activité de la lipodiastase des graines de ricin, à basse température. Note de M. A. Blanchet.

L'étude des modifications subies par des produits alimentaires conservés par le froid a montré que, même aux températures de congélation, les graisses subissent une saponification partielle.

Nous nous contenterons de rappeler à ce sujet les chiffres fournis par M. Pennington, dans son Rapport sur la conservation de la volaille, au Congrès international du Froid, à Vienne, en 1910, ainsi que les constatations concordantes de différents auteurs (MM. Daire et Dornio en France; Chat et Marshall aux États-Unis, etc.), relativement à la conservation du beurre.

Ces différents faits ont amené à envisager la possibilité d'actions diastasiques au-dessous de 0°, qui avaient pour résultat les modifications constatées dans les graisses.

Pour vérifier ce qu'il peut y avoir d'exact dans cette explication des phénomènes observés, j'ai cherché à établir nettement la production d'actions diastasiques aux températures employées dans les entrepôts frigorifiques pour la conservation des denrées alimentaires.

J'ai opéré sur la lipodiastase des graines de ricin, en mesurant son action sur l'huile de ricin.

Les vases contenant l'huile de ricin étaient placés dans la chambre froide 24 heures avant de faire le mélange avec l'eau acidulée et la graine de ricin écrasée, qui étaient elles-mêmes placées également dans la chambre, de telle sorte qu'au moment du mélange l'émulsion était bien à la température de l'ambiance, ce qui est indispensable pour ne pas avoir de résultats erronés.

Trois séries d'essais ont été faites :

1° Une série à + 17°, pour mesurer la vitesse de saponification à cette température et avoir ainsi un point de comparaison.

Dans ce premier essai, les émulsions étaient agitées pendant le contact.

- 2º Une série à oº.
- $3^{\circ}$  Une série à  $-5^{\circ}$ .

J'ai obtenu les chiffres suivants:

Ess	sais à +1	7°.						
•	Au bout de							
30	) minutes.	60 minutes.	90 minutes.	120 minutes.				
Huile saponifiée pour 100	13	28	44	67				

		Essais à 0°.		out de	
		1 heure.	4 heures.	6 heures.	24 heures.
Huile saponifiée pour 100		2,7	11	3o	42
	-E	Essais à — 5º	· ).		
			Au bout d	e	
1	heure.	4 heures.	6 heures.	24 heures.	48 heures.
Huile saponifiée pour 100.	1,6	9,60	13,8	21	3o

Les chiffres des deux dernières séries d'essais montrent nettement :

- 1º Que la lipodiastase contenue dans le cytoplasma des graines de ricin agit sur l'huile pour la saponifier, non seulement à o°, mais encore à des températures inférieures;
- $2^{\circ}$  Que son activité diminue progressivement avec l'abaissement de la température; mais le point où elle s'annule complètement doit être notablement inférieur à  $-5^{\circ}$ .

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Sur l'entraînement de germes microbiens dans l'atmosphère par pulvérisation d'eau polluée. Note de M. L. CAVEL, présentée par M. A. Haller.

Les stations d'épuration biologique des eaux utilisent divers appareils pour la distribution de l'eau à la surface des lits bactériens. Parmi ceux-ci il en existe, dits becs pulsérisateurs, constitués par un orifice spécial qu'on place verticalement de distance en distance sur des tuyaux, à la surface des lits, et qui, sous l'influence de la différence de niveau, laissent échapper l'eau à épurer dans un grand état de division, pour retomber en pluie fine sur les scories.

A la suite de nombreux essais, j'ai remarqué que l'air en mouvement, passant sur un lit bactérien ainsi arrosé, se charge de microbes qui sont entraînés dans l'atmosphère. Les expériences ont été conduites de la façon suivante :

Deux observateurs A et B sont placés: le premier en amont d'un lit bactérien, par rapport à la direction du vent, le second en aval; chacun d'eux a avec lui une série de boîtes de Pétri, numérotées, dans lesquelles, après flambage, on a coulé du bouillon de viande gélatiné et stérilisé. L'une de ces boîtes ainsi préparée est conservée au laboratoire comme témoin de sa pureté.

A un signal convenu, chaque observateur ouvre devant lui, face à la direction du

vent, une boîte préalablement désignée qu'il maintient dans un plan vertical et perpendiculaire à cette direction. A un second signal qui limite la durée d'exposition, les couvercles sont replacés, et les opérateurs opèrent de même façon sur une autre série.

Après quelques jours d'attente à la température du laboratoire, on remarque l'apparition de colonies microbiennes, qui révèlent l'ensemencement de la gélatine nutritive par l'air, et qui sont beaucoup plus nombreuses pour les plaques exposées après le lit bactérien, que pour celles exposées avant, avec une durée égale d'exposition, ainsi qu'en témoigne la moyenne de mes déterminations relatées ci-dessous (1):

## 1º Durée d'exposition des plaques gélatinées: 60 secondes.

Distances du lit bactérie	n à l'observateur B	5 <sup>m</sup> .	10 <sup>m</sup> .	20 <sup>m</sup> .	50 <sup>m</sup> .					
Nombre de colonies obtenu	es avant le lit	o	O	0,25	0					
»	après	34	28	23	22,5					
· 2° D Distances du lit à l'obse	2º Durée d'exposition : 70 secondes.									
Nombre de colonies obtenu			10™. o.5	20 <sup>m</sup> .	50 <sup>m</sup> .					
»	après		35	3 <b>o</b>	26					
		(Num	ération a	au bout de	5 jours.)					

Il y a donc un transport certain de microbes par l'air ayant balayé la surface des lits bactériens alimentés par des pulvérisateurs, et l'on remarque une légère diminution à mesure qu'on augmente la distance des points d'observation. En outre, en étudiant les colonies formées, j'ai pu les identifier avec celles qui proviennent des nombreux microbes banaux qui se trouvent dans l'effluent des fosses septiques, dont ils sont les hôtes normaux.

Cet ensemencement à distance, des boîtes de Pétri, ne peut vraisemblablement s'expliquer que par l'entraînement, par le vent, de particules d'eau souillée d'une extrême petitesse, qui contiendraient un ou plusieurs germes. On a calculé en effet, d'après les travaux de Maxwell en 1873, puis de Lebedeff, Hull, Nichols et Poynting en 1890, que de fines gouttelettes d'eau de 0<sup>mm</sup>,0016 de diamètre sont soustraites à l'action de la pesanteur, de sorte qu'il est possible d'admettre qu'elles puissent servir de véhicule à des microbes qui n'ont pas plus de 1<sup>µ</sup>,5 de longueur à l'état adulte, comme c'est le cas du Bacterium coli que j'ai recueilli. De plus, on peut raisonnablement penser qu'elles soient capables de contenir des spores susceptibles de provoquer des ensemencements à longues distances.

Ces résultats sont intéressants au point de vue de l'hygiène. Ils démontrent

<sup>(1)</sup> Chaque chiffre représente une moyenne de quatre déterminations.

la dissémination dans l'atmosphère des microbes contenus dans l'eau qu s'échappe des becs pulvérisateurs, et le danger que ceux-ci peuvent éventuellement présenter: en temps d'épidémie notamment, au cas où l'eau renfermerait des microbes pathogènes que les saprophytes des fosses septiques n'élimineraient pas.

Ils entraînent, comme conséquence logique, de placer les stations d'épuration biologique qui font usage de pulvérisateurs, dans une situation telle que les vents dominants, du moins, ne soufflent pas sur la ville après avoir passé sur les lits bactériens. A ce sujet, il sera même utile de tirer parti des accidents de terrain qui pourraient l'abriter.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Synthèse biochimique, à l'aide de l'émulsine, du monoglucoside β du glycol. Note de MM. Em. Bourquelot et M. Bridel, présentée par M. Jungfleisch.

Dès le mois de novembre 1912 nous avions annoncé que l'émulsine peut exercer ses propriétés glucosidifiantes sur une solution de glucose dans le glycol (¹). Mais c'est seulement dans ces derniers temps que nous avons réussi à isoler, à l'état pur et cristallisé, l'un des deux glucosides  $\beta$  de cet alcool que prévoit la théorie, le monoglucoside  $\beta$ . Nous en décrivons aujourd'hui la préparation et les propriétés.

Voici d'abord l'une des expériences préliminaires qui nous ont conduits à la réalisation de cette nouvelle synthèse biochimique.

On a préparé une solution composée de: glycol, 85°; eau, 15° et glucose 0°, 90. Le tout occupant un volume de 90° la solution renfermait donc, pour 100° la 94°, 4 de glycol et 1° de glucose. Examinée au polarimètre 24 heures après sa préparation, elle accusait, au tube de  $2^{dm}$ , une rotation de + 1° 6′ (2).

On l'a additionnée de 05,40 d'émulsine et abandonnée à la température du laboratoire.

La rotation a diminué peu à peu, puis est passée à gauche, ainsi qu'il suit :

Durée ....... 7 jours 13 jours 23 jours 95 jours 4 mois 20 mois Rotation ...... +54' +48' +38' +4' -6' -24'

Après ce long espace de temps, la quantité de glucose combinée s'élevait, pour 18, à 08,734.

<sup>(1)</sup> Em. Bourquelot, La synthèse des glucosides à l'aide de l'émulsine (Leçon d'ouverture du cours de Pharmacie galénique à l'École supérieure de Pharmacie de Paris, le 15 novembre 1912; Revue scientifique, numéro du 4 janvier 1913).

<sup>(2)</sup> Et non + 1°16', comme cela a été imprimé par erreur.

Les premières observations nous ayant paru suffisamment démonstratives, nous avons, sans attendre l'arrêt de la réaction, procédé à un autre essai pour lequel les produits mélangés étaient dans les proportions suivantes: glycol, 261<sup>g</sup>; eau, 39<sup>g</sup>; glucose, 60<sup>g</sup>; émulsine, 3<sup>g</sup>. Soit une solution renfermant 87<sup>g</sup> de glycol et 20<sup>g</sup> de glucose pour 100<sup>cm</sup>.

La rotation, qui était primitivement de + 21°34′, a passé en cinq mois à -6°24′. Il y avait donc eu un mouvement vers la gauche de 27°58′. Quant à la proportion de glucose combiné, elle s'était élevée à 46<sup>5</sup>,22 (77,035 pour 100).

Estimant que la réaction était arrivée à peu près à son terme, nous avons cherché à isoler le ou les glucosides formés.

Après filtration, on a ajouté à la solution 3<sup>vol</sup> d'alcool à 95° pour précipiter l'émulsine. On a filtré de nouveau, porté le liquide à l'ébullition, puis distillé au bain-marie, sous pression réduite, et éliminé ainsi l'alcool éthy-lique et l'eau.

Restait un liquide composé de glycol tenant en solution le ou les glucosides et le glucose non combiné. On a retiré la plus grande partie du glycol par distillation à  $115^{\circ}$  sous pression réduite; on a repris le résidu par l'eau, de façon à faire  $500^{\circ m^3}$  et ajouté de la levure pour détruire le glucose. La fermentation terminée, le liquide accusait une rotation de  $-5^{\circ}(l=2)$ .

Distillé sous pression réduite, ce liquide a laissé un résidu sirupeux qu'on a traité par de l'éther acétique bouillant, lequel a extrait le glycol restant tout en n'enlevant que des traces de glucosides. Après une nouvelle distillation sous pression réduite, on a obtenu un produit sec pesant 40<sup>g</sup> environ.

Ce produit a été dissous dans 250<sup>cm²</sup> d'alcool absolu. A la solution on a ajouté d'abord 125<sup>cm³</sup> d'éther anhydre, ce qui a amené la formation d'un précipité sirupeux (A). Après deux jours de repos, on a décanté le liquide éthéro-alcoolique et on l'a additionné de la même quantité d'éther que précédemment. Il s'est fait un nouveau précipité, pâteux, incolore (B) qui est resté en grande partie attaché aux parois du vase. On a abandonné celui-ci à la température du laboratoire.

Au bout d'un mois environ, on a vu se former, dans la masse pâteuse, quelques amas de cristaux présentant au microscope la forme d'aiguilles courtes, légèrement renflées en leur milieu. On a décanté le liquide clair dans un autre flacon et amorcé avec quelques-uns des cristaux précédents.

Tandis que le précipité (B) se prenait entièrement en cristaux, le liquide décanté donnait de son côté naissance à une abondante cristallisation qui s'est trouvée terminée en quelques jours. On a essoré rapidement ces der-

niers cristaux sur un entonnoir de Büchner; on les a lavés à l'éther et fait

sécher dans le vide sulfurique. On en a obtenu 4<sup>g</sup> environ.

Ces cristaux sont hygroscopiques, ils possèdent une saveur d'abord légèrement sucrée, puis un peu amère; ils sont très solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool, presque insolubles dans l'éther ordinaire et dans l'éther acétique.  $\alpha_{\rm D}=-30^{\circ},55(p=1,1046; v=25; l=2; \alpha=-2^{\circ}42'; t=18^{\circ}).$ 

Ils ne réduisent pas la liqueur cupro-potassique (').

Une solution aqueuse, renfermant, pour 100<sup>cm²</sup>, 2<sup>5</sup>, 2092 de produit et 3<sup>5</sup> de SO<sup>4</sup>H², a été maintenue, en tube scellé, dans un autoclave à 110° pendant 2 heures. Après refroidissement, le liquide accusait une rotation de +1°50′; il s'était formé 1<sup>5</sup>,7745 de glucose, soit une proportion égale à 80,32 pour 100 du produit hydrolysé. La solution a été reportée à 110° pendant 1 heure; mais aucun nouveau changement ne s'est manifesté. L'hydrolyse était donc terminée.

Une autre expérience d'hydrolyse a été faite avec l'émulsine; elle a

donné des résultats presque identiques.

Il résulte de ce qui précède que le produit cristallisé obtenu est le monoglucoside β du glycol: C<sup>6</sup>H<sup>11</sup>O<sup>5</sup>.O.CH<sup>2</sup>.CH<sup>2</sup>.OH qui, théoriquement, doit fournir 80,35 pour 100 de glucose, tandis que le diglucoside

C6H11O5.O.CH2.CH2.O.C6H11O5

en fournirait 93, 26 pour 100.

Ajoutons que l'étude du précipité (A) nous a montré qu'il était entièrement constitué par le même monoglucoside, un peu moins pur que le précédent, ce qui conduit à cette conclusion que, seul, le monoglucoside s'est formé dans les conditions de notre expérience.

GÉOLOGIE. — Sur l'existence possible de gisements pétrolifères dans l'Indo-Chine française d'après les indices toponymiques. Note de M. Paul Durandin, présentée par M. De Launay.

Quelle que soit la théorie admise sur la formation des hydrocarbures, l'étude comparée des gisements de pétrole permet de constater, d'une part,

<sup>(1)</sup> Em. Fischer et H. Fischer ont préparé en 1910, par la méthode à l'acétobromo-glucose, un glucoside  $\beta$  du glycol qui paraît être identique au nôtie. Ces auteurs, donnent, en esset, comme pouvoir rotatoire de leur produit qui est hydrolysable par l'émulsine:  $\alpha_D = -30^{\circ}, 20 (\pm 0^{\circ}, 2)$  (Ber. chem. Ges., t. XLIII, 1910, p. 2521).

leur indifférence par rapport aux divers étages géologiques, d'autre part, au contraire, la connexion du pétrole avec certains groupements minéraux:

1º Le sel et le soufre, ses compagnons inséparables;

2º Accessoirement et dans des conditions plus discutables, le *plomb*, le zinc (qui, il est vrai, existent fréquemment en dehors des régions pétrolifères), les composés magnésiens (serpentine, ophites, talc, magnésite) et souvent aussi l'ambre et l'opale.

Tous ces éléments existent dans l'Indo-Chine française et sont groupés dans les mêmes régions: le sel, notamment, dont le rapport avec le pétrole est particulièrement caractéristique, abonde en Annam, dans les grès triasiques et les argiles versicolores, et au Laos, où il paraît sous la forme d'efflorescences après le retrait des hautes eaux du Mékong. Le zinc est le minerai caractéristique de l'Indo-Chine, spécialement du Tonkin; il a servi longtemps à la fabrication des monnaies indigènes, les sapèques; une locution populaire exprime bien l'importance de ce métal dans la vie annamite : co kem (il a du zinc, il est à son aise).

A d'autres égards, l'analogie est marquée avec les régions pétrolifères du Se-Tchoan et de la Birmanie : mêmes terrains, mêmes plissements hercyniens, mêmes

fractures dues aux plissements tertiaires.

Or l'étude de la toponymie permet d'enrichir singulièrement les observations des géologues européens, et c'est ainsi que nous sommes amené à annoncer un peu audacieusement l'existence possible du pétrole en des régions où les prospecteurs européens ne l'ont encore jamais signalé. La toponymie nous permet, en effet, une sorte de prospection sur la carte, là du moins où l'on a conservé tous les noms indigènes. En combinant les indices minéralogiques, tirés de l'existence des minéraux connexes au pétrole, et les indices toponymiques sur lesquels nous appelons pour la première fois l'attention, nous avons pu déterminer et localiser quelques gisements probables sur les points suivants:

That-Khé, Cao-Bang et Pho-Binh-Gia, entre les gisements de plomb argentifère du Ngan-Son (mont de l'argent) et de Lang-Hit, dans les terrains triasiques et permo-carbonifères: la vallée du Song-Na-Ri, où deux villages distants de 2km, 5 portent les noms de Na-Daou (ou Na Daû) (vallée ou village de l'huile) et Na Yeou (même sens en chinois). Ces deux noms en deux langues différentes se confirment l'un l'autre; leur valeur se précise davantage, si l'on rapproche les termes non moins significatifs des vallées voisines: le Na-Soc (ruisseau rayé de diverses couleurs), le Na-Cam (le

ruisseau bariolé), le Na-Van (le ruisseau moucheté, tigré), le Khao-Kem (le mont du zinc), le Na-Man (l'eau salée), Lang-Hit (le mont gras).

- 2º Aux environs de Lang-Son, un groupement analogue de minéraux (galène, blende, et en outre la magnésite à Thanh-Moi, le talc et l'opale), et comme indices toponymiques, trois localités: Nai-An (repos des cerfs), Hu'u'Lân (hameau des cerfs), Hu'u'-Lâm (beaucoup de cerfs). Ces noms, en apparence indifférents au minéralogiste, retiendront son attention, s'il se souvient des cerfs de Pensylvanie, qui attirèrent jadis les trappeurs américains près de leur source favorite, l'Oil Creek; s'il note, d'autre part, le nom de la Cerveyrette, le torrent creusé dans les talcschistes du Brianconnais. Le cerf, ami du sel et de la magnésie, le conduira au Suoi-Du (ruisseau de l'huile), au Suoi-Cao (ruisseau de la graisse), au Na-Hoi (vallon du gaz), au Gia-Quan (vieille ligature = ancienne fabrique de sapèques = gisement de zinc), à Giang-Han (rivière ardente) ou Gieng-Han (puits ardent) et nombre de points voisins dont les noms attestent la présence du sel, du soufre, etc.
- 3° Quelques indices épars aux environs de Tu-Lé et dans le cercle de Yen-Bay.
- 4º Sur le littoral du Tonkin, dans les grès de Do-Son, l'îlot singulier de Hon-Daît (rocher de l'huile).
- 5° En Annam, une série de points littoraux depuis Do-Len, près de Thanh-Hoa, gisement de galène et de blende, le Quan-Son (mont des ligatures), jusqu'aux environs de Hué: le Cam-Lo (trou bariolé), source sulfureuse, L'Hu'u' (village des cerfs), et spécialement au sud de Tourane, la montagne du Zinc et la rivière Chom-Daou (couverte d'huile), qui descend du Nong-Son.
- 6º Au Laos, la vallée du Nam-Pak, les environs de Luang-Prabang, le Vien-Khouang (pays de la cire), présentent des groupements analogues de minéraux et d'indices toponymiques, entre autres Nam-Niaou (rivière de la glu). Au Muong-Pan, une montagne a brûlé pendant un an; les indigènes affirmaient au résident, M. Morin, qu'ils n'y connaissaient pas de charbon. Le torrent qui descend de cette montagne, et dont M. Morin oublia de noter le nom, s'appelle, croyons-nous, le Nam-Thé (ruisseau bariolé, irisé).

Enfin signalons, dans le bas Laos, la rivière Se-Ke-man (rivière des sources d'huile) et les villages B. Sé-Sabou et B. Se-Saboung (village de la rivière savonneuse).

La coıncidence entre ces indices toponymiques et les indices minéra-

logiques nous permet de conclure avec une grande probabilité à l'existence des hydrocarbures dans ces cantons de nos colonies d'Indo-Chine (').

HYDROLOGIE. — Le manganèse dans quelques sources du massif vosgien. Note de MM. F. Jadin et A. Astruc, présentée par M. L. Guignard.

Dans une Note précédente (2) nous avons donné les résultats de nos premières recherches sur la présence du manganèse dans les eaux d'alimentation et les eaux minérales. Cette étude a été poursuivie. A l'heure actuelle, nous avons des dosages qui intéressent des stations dispersées dans toutes les régions hydrominérales de la France.

Nous réunissons dans cette Note les résultats obtenus avec les eaux de vingt-cinq sources appartenant à sept stations des Vosges, que les directeurs des établissements thermaux nous ont obligeamment adressées.

Nous nous sommes encore servis, comme précédemment, de la méthode colorimétrique pour le dosage du manganèse dans le résidu d'évaporation d'un litre d'eau transformé d'abord en sulfate, puis oxydé par le nitrate d'argent et le persulfate de potassium; toutes ces opérations ont été effectuées le plus rapidement possible, des l'arrivée de l'eau dans le laboratoire.

Certains auteurs, et en particulier Jacquot et Willm, classent les stations indiquées par la première colonne du Tableau ci-dessous parmi les eaux de la Lorraine et celles de la deuxième colonne dans les Vosges proprement dites; nous avons tenu compte de cette subdivision, en considération des terrains d'émergence de ces eaux; elle appartiennent, néanmoins, au même massif montagneux des Vosges.

Voici, exprimée en milligrammes, la proportion de manganèse contenue par litre d'eau minérale :

	-	. — Lorraine.	11. – Vosges proprement dites.							
Dolain	court.	0,001	Plombières, Source des Dames 0,0	004						
Vittel,		ce Impériale 0,001	» » Alliot o, c							
»		Centrale 0,001	» » Thalweg o,o	005						
Э		Salée 0,008	Luxeuil, Source des Cuvettes o, o	100						
))	))	Grande Source 0,015	» » des Bénédictins. 0,0	100						

<sup>(1)</sup> Nous avons fait une étude plus détaillée de cette question des gisements pétrolifères en Indo-Chine dans un Mémoire déposé à la Bibliothèque de l'Institut.

(2) Comptes rendus, t. 157, p. 338.

i I. —	e (suite).	÷	II Vosges proprement dites (suite).							
Contrexéville,	Source	Pavillon	0,010	Luxeuil,		des Capucins				
<b>»</b>	n	Prince	0,010	n	))	Hygie	0,002			
))	n	Quai	0,015	. »	))	Labienus	0.016,			
· »	))	Souveraine	0,020	<b>)</b> ).	»	Saint-Martin	0,020			
» .		Duchesse		»	»	des Grands Bains	0,060			
Martigny, Sou	rce Lith	inée	0,030	. »	n .	des Dames	0,100			
2,241 0-8-71			·	<b>)</b> ) .	» ·	du Puits Romain.	1,000			
			,	Bussang.	Source	des Demoiselles.	0,800			
-				»		Salmade				

Sans vouloir faire des comparaisons de chiffres trop étroites, nous pouvons néanmoins constater, par un coup d'œil général jeté sur ce Tableau, que les eaux de Lorraine, classées parmi les eaux sulfureuses accidentelles (Dolaincourt) ou sulfatées calciques et magnésiennes (Vittel, Contrexéville, Martigny), paraissent moins riches en manganèse que les eaux des Vosges proprement dites, qualifiées de sulfatées sodiques (Plombières, Luxeuil) ou de bicarbonatées mixtes (Bussang).

On doit remarquer, en outre, que dans une même station les sources présentent entre elles des différences parfois très notables, au point que le manganèse y varie dans les proportions énormes de 1 à 1000, suivant les griffons analysés: il en est ainsi pour les sources de Luxeuil.

Au surplus, les chimistes qui, antérieurement à nous, ont étudié ces diverses eaux ont constaté que certaines sources telles que celles des Cuvettes, Hygie, Capucins, ne contenaient que des traces de fer-manganèse: rien d'étonnant à ce que nous n'ayons pu déceler dans ces mêmes eaux que des quantités presque infinitésimales de manganèse seul. Par contre, les sources des Grands Bains, des Dames, du Puits Romain, riches en manganèse, sont trouvées par nous avec des doses très notables de ce dernier élément que nos recherches viennent nettement préciser. Et des observations semblables paraissent devoir être faites en ce qui concerne la diversité des sources des autres stations de cette région.

On conçoit enfin tout le parti que peut tirer le chimiste du dosage du manganèse dans les eaux minérales. Cette donnée est susceptible d'aider à l'identification des sources, de permettre de déceler des substitutions, des falsifications, de rendre des services dans l'application de la loi sur les fraudes, etc. Des dosages effectués sur quelques bouteilles achetées chez des dépositaires d'eaux minérales nous ont fourni des chiffres tout à fait comparables à ceux indiqués ci-dessus: Vittel, Source Salée, 0,009; Grande

Source, 0,015; Contrexéville Pavillon, 0,010; Bussang Salmade, 0,980. En résumé:

- 1° Les eaux minérales de la région des Vosges ne possèdent pas exactement la même teneur en manganèse dans tout le massif : les eaux sulfatées sodiques de Luxeuil et bicarbonatées mixtes de Bussang sont plus riches que les eaux de la Lorraine;
- 2° Elles renferment des doses très différentes de manganèse suivant la source examinée, bien qu'appartenant à la même station;
- 3° La teneur en manganèse semble bien être en relation avec la quantité de fer qu'elles contiennent;
- 4º Il peut être de quelque profit de faire appel aux dosages du manganèse, faciles à exécuter dans le résidu de l'évaporation des eaux, lorsqu'il s'agit, pour l'application de la loi sur les fraudes, de procéder à l'identification de certaines eaux minérales.
  - M. G. LIVET adresse une Notice sur l'alimentation iodée.
- M. E. Maca adresse une Note intitulée: Saccharomyces viridis, levure verte de l'eau, à pigment donnant les réactions spectrales de la matière chlorophyllienne.
- M. MICHEL YEGOUNOW adresse une Note intitulée : Loi de la croissance des colonies microbiennes.
- M. DELAUNEY adresse les résultats de ses études sur les Statistiques des perturbations météorologiques.

L'Aca	démie	se form	e en Co	omité secret	à 4 heures e	et demie.
	1					
т,		. 1 / 1	1			

La séance est levée à 5 heures.

G. D.

#### BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

#### OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 23 MARS 1914.

Les latérites de la Guinée et les produits d'altération qui leur sont associés, par A. LACROIX, Membre de l'Institut. (Extr. des Nouvelles Archives du Muséum; 5° série, t. V, 1913.) Paris, Masson et Cle, 1914; 1 fasc. in-4°. (Hommage de l'auteur.)

Fougères d'Afrique de l'Herbier du Muséum: Déterminations du Prince Bona-PARTE, Membre de l'Institut. (Extr. du Bulletin du Muséum d'Histoire naturelle; 1913, n° 6.) Paris, Imprimerie nationale, 1913; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Allocution prononcée au Banquet de la Société des Gens de Lettres, le lundi 10 novembre 1913, par le Prince Bonaparte, Membre de l'Institut. Paris, A. Muller, 1913; 1 fasc. in-12. (Hommage de l'auteur.)

Carte photographique et systématique de la Lune, par M. C. Le Morvan; fasc. III et IV, pl. XIII-XXIV. Paris, L. Massard, 1914; 2 fasc. in-f°. (Présenté par M. P. Puiseux.)

The reform of the Calendar, by ALEXANDER PHILIP. Londres, Kegan Paul, Trübner et Cie, 1914; 1 vol. in-8°. (Transmis par Sir William Ramsay.)

Paul Gordan, von Max Noether, mit Unterstützung von Felix Klein und von Emmy Noether. (Extr. des *Mathematische Annalen*; Bd. LXXV, Heft 1.) Leipzig, B.-G. Teubner, 1914; 1 fasc. in-8°.

Le pétrole dans l'Indo-Chine française. Indices de l'existence de gisements, pétrolifères au Tonkin, en Annam et au Laos, par Paul Durandin. Paris, Ms. de 111 fol., 1914. (Présenté par M. De Launay.)

Contribution à l'étude des actions physiologiques de la lumière. Action des rayons ultraviolets sur les hydrates de carbone, par Albert Rang. Paris, Alfred Leclerc, 1914; 1 vol. in-8°.

La dent des Mammifères de la série paléontologique et la dent de l'Homme. Essai d'anatomie comparée, par Laurent Moreau. (Extr. du Journal de l'Anatomie et de la Physiologie; 50° année, 1914, n° 1, janvier-février.) Paris, Félix Alcan; 1 fasc. in-8°.

Archives de Médecine et de Pharmacie militaires, publiées par ordre du Ministre de la Guerre; t. LXII. Paris, Chapelot, 1913; 1 vol. in-8°.

Anales del Museo nacional de Historia natural de Buenos-Aires; t. XXIV. Buenos-Ayres, 1913; 1 vol. in-4°.

#### ERRATA.

# (Séance du 2 mars 1914.)

Note de M. Maurice de Broglie, Sur les spectres des rayons de Röntgen, rayons émis par des anticathodes de cuivre, de fer et d'or :

Dans les Tableaux de la page 624, les angles doivent être lus en degrés et dixièmes de degré et non en degrés et minutes.

# (Séance du 16 mars 1914.)

Note de M. Ch. Lallemand, Sur le cadran de 24 heures :

Page 753, ligne 9, au lieu de oh à 12h, lire 1h à 12h.

Même page, ligne 15, au lieu de antemeridian et postmeridian, lire ante meridiem et post meridiem.

, . i

\*E 1332 123

•

. .

en e e e d'aredian son

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

### SÉANCE DU LUNDI 30 MARS 1914.

PRÉSIDENCE DE M. P. APPELL.

# MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ASTRONOMIE. — Sur une méthode photographique directe pour la détermination des différences de longitudes. Note de M. G. Lippmann.

- 1. La méthode que j'ai l'honneur de soumettre à l'Académie a pour objet de mesurer une différence de longitude par un procédé plus direct, plus simple et plus rapide que la méthode actuellement en usage: on n'aurait plus à employer ni des lunettes méridiennes, ni leurs appareils renversés (micromètres impersonnels, chronographes imprimants), ni de mobiliser deux groupes d'observations pour faire une détermination.
- 2. La différence de la longitude entre deux stations est un angle constant: à savoir la distance qui sépare les deux zéniths, mesurée en ascension droite. Afin de mettre cette définition en œuvre directement, rendons le zénith de chaque station visible à un moment quelconque dans le Ciel, à l'aide d'un artifice optique décrit plus loin. Le zénith est visible sous la forme d'une étoile artificielle assez brillante pour venir en photographie instantanée. Photographions ainsi chaque zénith au milieu des étoiles, l'opération étant faite simultanément aux deux stations. Comme résultat de cette double opération, on a deux clichés où l'on voit les deux zéniths situés au milieu des étoiles. L'opération est alors terminée. Il ne reste plus qu'à réduire les deux clichés. La réduction des deux clichés donne la distance angulaire cherchée; c'est le Ciel qui fait office de cercle divisé.

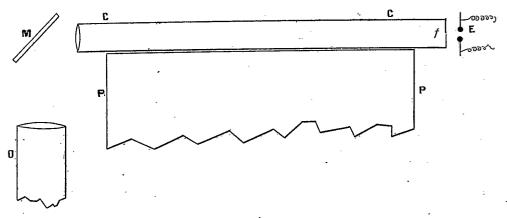
Pour voir qu'il en est ainsi, imaginons d'abord que, par un hasard heureux, l'image du premier zénith coıncide exactement avec une étoile cata-

loguée  $\alpha$ ; que l'image du second zénith coıncide de même avec une étoile cataloguée  $\beta$ . On tirera du Catalogue la distance en longitude des deux étoiles  $\alpha$  et  $\beta$ ; il est clair qu'elle est égale à celle des zéniths avec lesquels elles coıncident.

Cette double coïncidence sans doute ne se présentera pas; mais il arrive nécessairement que chaque zénith se trouve situé au milieu d'un groupe d'étoiles. Il suffira donc de rapporter chaque zénith aux étoiles environnantes; en d'autres termes, d'effectuer la réduction de chaque cliché, comme on le fait pour la confection du Catalogue photographique. En un mot, on traite les images des deux zéniths comme s'il s'agissait des images de deux étoiles photographiques dont on désire obtenir les coordonnées. Les méthodes de réduction des clichés sont celles en usage pour la confection du Catalogue photographique.

Il est nécessaire de photographier les deux zéniths instantanément et simultanément puisqu'ils suivent le mouvement diurne; la photographie des étoiles se fait au contraire en suivant leur mouvement; l'appareil photographique est donc monté équatorialement, à moins qu'on ne préfère employer une chambre photographique fixe à plaque mobile, ou bien un cœlostat.

3. Il reste à indiquer l'artifice optique par lequel on rend le zénith visible à volonté dans le champ de la lunette sans masquer le Ciel; et,



d'autre part, à dire comment on fait briller les deux zéniths dans les deux stations pendant un temps très court, et bien simultanément.

On rend le zénith visible à l'aide de l'appareil représenté schématiquement sur la figure et qui est une sorte de collimateur zénithal. Le collimateur CC, fixé sur pilier, porte en son foyer une glace argentée, sur l'argenture de laquelle une croix minuscule transparente f est tracée au diamant: les rayons parallèles, émanés du centre de cette croix, sont réfléchis par la glace transparente MM, fixée au même pilier, et reçus ensuite dans la lunette photographique; la glace étant transparente, on photographie à la fois le ciel et la petite croix. Afin que celle-ci soit exactement au zénith, on rend les rayons réfléchis par la glace perpendiculaires à un bain de mercure, en opérant par autocollimation; le réglage de verticalité exécuté, on enlève le bain de mercure qu'on ne remet en place qu'à intervalles éloignés, pour vérification.

La lunette et la glace transparente étant fixées invariablement au pilier, le réglage de verticalité se fait en déplacant micrométriquement la plaque argentée à l'aide de vis de réglage qui ne sont pas représentées sur la figure.

4. Il faut que les étoiles artificielles qui sont fixées aux deux zéniths, soient brillantes, instantanées et qu'elles apparaissent simultanément aux deux zéniths. On éclaire donc chaque petite croix par une étincelle électrique, ce qui satisfait aux deux premières conditions. Pour qu'il y ait en plus simultanéité, il est nécessaire que les deux étincelles éclairantes jaillissent simultanément aux deux stations, quelle que soit la distance qui les sépare.

Supposons que les deux stations reçoivent les ondes hertziennes émises à chaque seconde par un poste tel que celui de la Tour Eissel.

A chaque station on installe un appareil disposé et réglé de manière à produire une étincelle électrique juste au moment où arrive l'onde hertzienne. L'edit appareil se compose d'un moteur approprié, dont un axe fait un tour par seconde. Sur cet axe est fixé un bras métallique dont l'extrémité décrit une circonférence entière en une seconde, d'un mouvement uniforme; sur cette circonférence se trouve un plot conducteur P déplaçable que le bras tournant touche en passant.

L'observateur est muni d'un téléphone récepteur avec son détecteur; le bras mobile est d'ailleurs intercalé dans le circuit du téléphone. L'onde hertzienne ne sera donc perçue que si le bras tournant est en contact avec le plot P conducteur juste au moment où arrive l'onde hertzienne; on obtient cette coïncidence en déplaçant graduellement le plot jusqu'à ce que la coïncidence ait lieu; on entend dès lors le choc du téléphone et on l'entend désormais à chaque seconde.

D'autre part, l'axe tournant porte un second bras chargé de déclencher

l'étincelle; l'étincelle éclate au moment où le plot P est touché, cette coincidence étant assurée mécaniquement par la construction de l'appareil. Il s'ensuit qu'à partir du moment où le plot P a été bien placé, l'étincelle éclate au moment où arrive l'onde hertzienne. Les mêmes conditions étant remplies aux deux stations, les deux étincelles éclatent au moment de l'arrivée de l'onde à chacune d'elles. On peut donc les considérer comme simultanées, sauf, à la rigueur, à tenir compte de la vitesse de propagation des ondes.

5. Les conditions de précision de cette méthode sont les mêmes que dans la confection du Catalogue photographique: même lunette photographique qui suit les étoiles, même réduction des clichés; la seule différence est que l'étoile projetée au zénith est une étoile artificielle. On peut donc espérer avoir la même précision pour le résultat, c'est-à-dire une fraction de seconde d'arc.

Dans les deux cas, la méthode est différentielle, la réduction des clichés est une sorte d'interpolation, et l'approximation finale ne dépend que de l'approximation avec laquelle la position des étoiles de référence est fournie par les mesures exécutées dans les Observatoires. Ces mesures se font et se recommencent à loisir toute l'année. Mais l'opération propre à la mesure de la différence de longitude n'exige que la prise d'une paire de clichés.

Il suffit, à la rigueur, de faire éclater la double étincelle une seule fois pendant la pose du cliché. Mais il est aussi simple de laisser éclater l'étincelle plusieurs fois, douze fois par exemple, de 30 en 30 secondes. On obtient ainsi douze couples de points qui donnent douze valeurs de la différence de longitude, et l'on peut prendre la moyenne. En outre, il faut remarquer que les douze points ainsi inscrits sont exactement situés sur la parallèle de la station, et équidistants. On a ainsi deux données qui n'existent pas sur les clichés du Catalogue: un parallèle et, sur ce parallèle, une échelle des temps directement inscrits.

La réduction du cliché est par là facilitée, et l'échelle des temps étant obtenue directement, la précision des résultats peut être augmentée.

MINÉRALOGIE. - Sur les Minervites. Note de M. Armand Gautier.

Le nom de *Minervite* fut donné par l'auteur du présent Mémoire à un phosphate d'alumine hydraté complexe qu'il découvrait en 1913 dans la grotte de la Coquille, près Minerve (Hérault). Il y existe en amas et filons

d'une matière blanche, semblable à du kaolin, qui remplit les anfractuosités de la roche primaire (Cambrien moyen) à sa rencontre en stratification discordante avec le Nummulitique de la région. L'observation des conditions où il a pris naissance, et aussi les expériences confirmatives de laboratoire (¹), démontrèrent que ce minéral, dans lequel M. A. Carnot signala le premier la potasse en quantité notable (²), provient de l'action de phosphates alcalins d'origine animale (guanos) sur l'hydrargilite et l'argile apportées par les eaux à travers les failles et fentes des terrains calcaires.

Depuis ces recherches, M. A. Lacroix, dans sa *Minéralogie* (3), généralisant ce nom de *Mineroite*, l'a appliqué à toute une classe de minéraux répondant à la formule générale

$$x(PO^4Al), yPO^4(K, Na, NH^4, H)^3, zH^2O.$$

Ce sont des substances qui ont pris naissance aux dépens des roches alumineuses au contact des produits d'origine animale et dans des conditions presque identiques. Elles sont toutes douées de propriétés semblables, assez molles au sortir de la carrière, blanches ou jaunâtres, devenant rapidement à l'air friables et farineuses, happant alors à la langue et contenant de 28 à 30 pour 100 d'eau dont une partie (le ½ environ) ne part qu'au rouge. Pures, elles se dissolvent entièrement dans les acides étendus et dans les solutions alcalines.

La minervite que je viens d'examiner de nouveau et d'analyser très attentivement ressemble tout à fait, sans lui être identique, à celle que j'avais trouvée, en 1893, dans la grotte de Minerve. Elle provient du même gisement, quoique recueillie à 240<sup>m</sup> environ plus loin dans la galerie. Elle a la même densité apparente, 1,93. Comme elle, sous un grossissement de 480 diamètres, elle se présente en petits cristaux microscopiques ayant l'aspect de triangles équilatéraux dont on aurait légèrement et également abattu les trois angles, quelquefois en petits hexagones dont deux côtés parallèles ont le double environ de longueur des quatre autres.

Au rouge blanc la matière perd de l'acide phosphorique et s'agglomère sans fondre, devenant alors assez dure pour rayer le verre. Délayée dans une solution très étendue de potasse rougie à la phénolphtaléine, la

<sup>(1)</sup> Voir A. GAUTIER, Bull. Soc. chim., 3e série, t. IX, p. 900.

<sup>(2)</sup> Ann. des Mines, t. VIII, 1895, p. 319.

<sup>(3)</sup> Minéralogie de la France et de ses Colonies, t. IV, p. 466.

poudre de cette substance la décolore, démontrant ainsi sa légère acidité. L'analyse de la minervite très pure que je décris dans cette Note répond à la composition suivante, que j'ai soigneusement contrôlée par deux

méthodes différentes pour l'acide phosphorique et l'alumine (1). La voici :

Minervite (Grotte de Minerve; 1	914) (*).
P <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	40,40
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	21,60
K <sup>2</sup> O	7,00
Na <sup>2</sup> O,	0,30
(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> O	$0,47(^3)$
Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	0,50
H <sup>2</sup> O	28,73 (4)
Ca F <sup>2</sup>	0,31(5)
CaO (en excès sur CaF <sup>2</sup> )	0,13
Argile et sable	o,54
	90.08

De cette analyse je rapprocherai celles des minervites déjà connues, toutes rencontrées dans des conditions presque identiques, généralement dans des grottes ou cavernes ayant reçu, durant des siècles, des excréments et dépouilles animales transformés d'abord en guanos, puis en phosphates ammoniacaux et alcalins qui ont lentement attaqué les roches alumineuses ambiantes. Voici les analyses de ces substances, que j'emprunte à la Minéralogie de la France (t. IV, p. 466) de notre éminent confrère, M. Lacroix:

<sup>(1)</sup> Je dois signaler ici l'incorrection partielle de la composition attribuée à la minervite analysée en 1893, où je n'avais pas enlevé la totalité de l'acide phosphorique avant le dosage de l'alumine, ce qui augmenta le poids apparent de cette substance de 4 pour 100 environ.

<sup>(2)</sup> Recueillie à 250<sup>m</sup> de l'entrée de la grotte, au contact de la roche cambrienne.

<sup>(3)</sup> La matière contient une très petite quantité d'une substance azotée organique dont on a dosé l'azote en déterminant d'abord l'azote ammoniacal préexistant dans la minervite (0,111 pour 100), puis l'azote total grâce à un kjeldahl (0,250 pour 100) et transformant la différence en (AzH<sup>5</sup>)<sup>2</sup>O, ce qui comporte, pour le poids de la substance azotée correspondante, une légère erreur par défaut, mais qui ne porte que sur un poids extrêmement faible.

<sup>(4)</sup> Perte de 15 degrés jusqu'au rouge dont on a soustrait (NH4)2 O dosée comme on vient de le dire et une trace de matière organique.

<sup>(5)</sup> D'après le dosage du fluor.

	Minervite de la Réunion (\alpha).	Minervite de la grotte de Minerve 1893 (b).	Palmérite du Monte Alburno (c).	Minervite de Misserghin $(d)$ .
P <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	42,70	37,28	37,60	35,37
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	21,00	18,59	22,89	18,68
K <sup>2</sup> O	1,20	8,28	8,04	• 5,8o
Na <sup>2</sup> O	»	>>	0,02	»
(NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> O	3,47	0,52	0,61	0,48
F.e <sup>2</sup> ·O <sup>3</sup>	2,90	0,83	1,17	0,00 .
Ca/O	>>	1,40	'n	ο,3τ
MgO	, D	0,33	»	trace
$H^2O$	29,80	28,20	29,16	28,30
Argile et sable	»	4,35	· o,36	11,60

(a) Minervite recueillie en 1910, par M. A. Lacroix, à l'île de la Réunion dans un tunnel naturel formé à travers une lave basaltique jadis rempli d'excréments et de dépouilles de chauves-souris. Il a été constaté par M. Lacroix que ces résidus avaient attaqué sur place les blocs de basalte. C'est une substance blanche, pulvérulente quand elle est sèche, douce au toucher (Bull. Soc. franc. de Minéralogie, t. XXXIII, p. 34). Analyse de Pisani.

(b) Minervite de la grotte de Minerve, recueillie à 15<sup>m</sup> ou 20<sup>m</sup> de l'entrée, en 1893, au contact des pointements du Cambrien, dans un terrain riche en ossements

anciens. Analyse de A. Carnot.

(c) Substance toute semblable à la minervite de Minerve, recueillie dans une grotte riche en résidus animaux du Monte Alburno, près Controne (province de Salerne). E. Casorio, qui l'a décrite, ne paraît pas avoir connu mes premières recherches ni celles de A. Carnot sur ces minervites (voir Atti Accad. Georgofili, juillet 1904).

(d) Minervite en masses jaunes ou brunes, farineuses, trouvée au contact de résidus d'origine animale et de restes d'ossements, par M. Pallary dans la grotte de la Tour-Combe à Misserghin (province d'Oran). Analyse de A. Carnot (loc. cit.).

Pour bien comparer ces diverses substances, contenant plus ou moins d'impuretés étrangères insolubles dans les acides étendus (sable, argile, etc.), et où des alcalis divers, Na<sup>2</sup>O, (NH<sup>4</sup>)<sup>2</sup>O, peuvent remplacer partiellement la potasse, et le sesquioxyde Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup> se substituer à l'alumine Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, il convient d'établir leur composition centésimale, abstraction faite des impuretés, et après avoir traduit par le calcul tous les alcalis en potasse et le sesquioxyde de fer en alumine. C'est ce que j'ai réalisé dans le Tableau suivant:

	Minervite de Minerve, 1914.	Minervite de la Réunion.	Minervite de Minerve, 1893.	Palmerite du Monte Alburno.	Minervite de Misserghin.
$P^2O^5\dots$	. 40,69	41,54	39,70	37,77	39,85
$\mathrm{Al^2O^3}\dots$	. 21,83	22,20	20,32	23,75	20,59
K2O	. 8,58	7,26	9,93	9,20	$_{7},55$
H <sup>2</sup> O'	. 28,90	29,00	30,05	29,28	32,11
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Quelle que soit l'analogie de propriétés de ces substances, on voit tout de suite qu'elles ne sont cependant pas identiques de composition.

La première (Minervite, 1914) répond exactement à la composition

$$(P^2O^5)^9(Al^2O^3)^7(K^2O)^3(H^2O)^{53}$$

ou, en séparant les phosphates alcalins du phosphate d'alumine :

$$(P^2O^5, Al^2O^3, 7H^2O)^7(P^2O^5, 2K^2O.H^2O)(P^2O^5K^2O, 2H^2O), H^2O,$$

formule qui demande

nombres tout à fait conformes à notre analyse calculée ci-dessus.

La minervite de la Réunion et celle de Misserghin répondent l'une et l'autre à peu près à

$$(P^2\,O^5)^7(AI^2\,O^3)^6(K^2\,O)(H^2\,O)^{43}$$

ou

formule qui demande

$P^2O^5$	38,70
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	23,80
K <sup>2</sup> O	
$H^2O$	

Quant à la palmerite et à la minervite analysée par A. Carnot en 1895, leur composition répond à

$$(P^2O^5)^5(Al^2O^3)^4(K^2O)^2(H^2O)^{31}$$

ou plus simplement

qui veut

Nous arrivons ainsi aux trois compositions suivantes, dont on remarquera les analogies frappantes:

Minervite de Minerve, 1914,

$$(\,P^2\,O^5\,,A1^2\,O^3\,,7\,H^2\,O\,)^7,\,(\,P^2\,O^5\,,2\,K^2\,O\,,H^2\,O\,),\,(\,P^2\,O^5\,,K^2\,O\,,2\,H^2\,O\,),\,H^2\,O\,;$$

Minervite de la Réunion,

$$(P^2O^5, Al^2O^3, 7H^2O)^5, (P^2O^5, 2K^2O, H^2O);$$

Palmerite et Minervite 1895,

$$(P^2O^5, Al^2O^3, 7H^2O)^4$$
,  $(P^2O^5, 2K^2O, H^2O)$ ,  $2H^2O$ ;

molécules assurément compliquées, comme le sont si souvent celles des minéraux, mais bien moins compliquées que ne le sont, par exemple, beaucoup de silicates naturels.

Outre leur analogie générale d'origine, d'aspect, de propriétés et de composition, toutes ces substances ont un caractère remarquable commun. Dans toutes, la quantité totale des bases est insuffisante pour former des phosphates saturés. Toutes les analyses (et les formules ci-dessus l'expriment) indiquent dans ces molécules complexes l'existence de phosphates bibasiques ou monobasiques. A côté de la minervite, nous avons trouvé du reste, dans la grotte de Minerve, la brushite ou phosphate bibasique de chaux cristallisé PO<sup>4</sup>CaH, 2H<sup>2</sup>O.

Étant donnée l'origine animale de ces substances, il y a lieu de penser que le phosphate primitivement basique d'ammoniaque qui dérive des guanos (Chevreul) s'est transformé en phosphate bibasique et peut-être monobasique sous l'action dissociante de l'eau et de l'acide carbonique ambiant dont sont résultés ensuite, en présence de l'hydrargilite ou de l'argile, les phosphates doubles d'alumine et de potasse ou d'ammoniaque non sa-

<sup>(1)</sup> Il convient de remarquer que les analyses de phosphates doubles d'alumine et d'alcalis sont particulièrement délicates et peuvent comporter quelques légères indéterminations suivant les méthodes employées.

turés. La persistance de l'ammoniaque dans ces minervites (celle de la Réunion en contient jusqu'à 3,5 pour 100) confirme ce mécanisme (').

Il est facile de démontrer et presque de mesurer dans ces corps ce caractère de non-saturation (acidité du 2° et 3° OH des phosphates). Si, à de la minervite pure en poudre, 1914, on ajoute à froid une faible quantité de potasse titrée qu'on laisse en contact plusieurs jours et qu'on retitre en présence d'un peu de bleu soluble Poirrier, qui, on le sait, tourne au rose par les alcalis, mais que les ions OH des phosphates bibasique et monobasique alcalins font repasser au bleu, on trouve que 3,5 pour 100 de l'acide phosphorique total de cette minervite sont à l'état de phosphate mono et bibasique au lieu de 4,65 pour 100 que demande le calcul de la formule ci-dessus (P²O⁵)<sup>9</sup>(Al²O³)<sup>7</sup>(K²O)³(H²O)³3. Ce résultat, quoique approximatif, est largement suffisant pour établir la réalité de l'existence de phosphates non saturés dans ce minéral.

Ces phosphates alumino-alcalins donnent lieu à une autre remarque: Lorsqu'on fait bouillir avec de l'eau la poudre de minervite pure (de Minerve), on n'enlève, par des lavages répétés, à peine une trace d'alcali à l'état de phosphate. Alors que cette substance contient 10,6 pour 100 de phosphate alcalin, 100 grammes ne cèdent à l'eau chaude en excès que 05,46 d'un résidu formé surtout de minervite proprement dite et d'une trace de matière organique acide d'odeur acrylique à chaud. On voit avec quelle énergie l'alumine, et particulièrement son phosphate, retient les séls

alcalins. On comprend ainsi leur rôle en agriculture.

L'eau de ces phosphates est bien de l'eau de combinaison. La minervite pure pulvérisée et abandonnée à l'air à 15°, dès qu'elle arrive à ne plus contenir que 28,5 pour 100 d'eau, ne perd plus sensiblement de son poids, même laissée plusieurs jours, à la pression ordinaire, dans l'air bien séché sur SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>.

Les minervités sont solubles à froid dans le citrate d'ammoniaque, sur-

Monétite, PO<sup>4</sup>Ca H; Stercorite, PO<sup>4</sup>Na(NH<sup>4</sup>) H,4H<sup>2</sup>O; Martinite, (PO<sup>4</sup>)<sup>4</sup>Ca<sup>5</sup>H<sup>2</sup>, ½H<sup>2</sup>O; Newbergite, PO<sup>4</sup>Mg H,3H<sup>2</sup>O; Hannagite, (PO<sup>4</sup>)<sup>4</sup>Mg<sup>3</sup>(NH<sup>4</sup>)<sup>2</sup>H<sup>4</sup>,8H<sup>2</sup>O.

Tous ces corps se sont formes dans les mêmes conditions que les minervites.

<sup>(1)</sup> On connaît d'autres phosphates non saturés, tous ou presque tous recueillis dans des gisements d'anciens guanos. J'en emprunte la nomenclature à M. A. Lacroix:

tout ammoniacal. Celle de Minerve ne laisse ainsi qu'un très faible résidu (argile, phosphate de calcium, trace de fluorure). Ce sont des substances éminemment assimilables par les végétaux, d'excellents engrais phosphatés, ainsi que je m'en suis assuré.

J'ai dit plus haut avoir directement constaté que les halloysites, les hydrargilites et le kaolin sont aptes à faire lentement double décomposition avec les phosphates alcalins pour donner des phosphates d'alumine et d'alcalis et que telle était l'origine des minervites naturelles ('). On sait que les silicates d'alumine hydratés naturels les plus purs répondent aux formules

dont il faut écrire les constitutions

$$Ai \stackrel{O}{\longrightarrow} Si - O - Si \stackrel{O}{\longrightarrow} Al$$
, 2 et 4  $II^2O$ .

Le phosphate d'ammoniaque donne, petit à petit, avec eux la réaction suivante :

Al
$$\bigcirc O$$
Si  $= O$  Si $\bigcirc O$  Al,  $_2H^2O$   $+ _2NH^4 = O$  PO

Kaolin. Phosphate d'ammoniaque.

$$= Al \bigcirc O$$
 PO  $+ O$  O Al  $+ _3H^2O + _2NH^4 = O$  Si  $= O$ .

Phosphate d'alumine. Silicate d'ammoniaque.

Ainsi formé, le phosphate d'alumine s'unit ensuite à l'excès de phosphate d'ammoniaque ou de potasse pour donner les minervites.

Ce ne sont pas seulement les argiles qui sont ainsi attaquées à froid par les produits alcalins d'origine animale : les feldspaths, l'andésite et ses constituants (plagiolase et hyperstène), les diabases, et l'on a dit plus haut les basaltes, etc. sont lentement transformés en présence des guanos en phosphates d'alumine, ainsi qu'il a été reconnu sur place par divers auteurs, à l'île Rédonda, aux îles du Connétable, à la Martinique, etc. La variscite Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>, 4H<sup>2</sup>O est un phosphate d'alumine formé dans ces conditions aux dépens de gneiss amphiboliques (Lacroix, loc. cit., p. 181).

<sup>(1)</sup> Voir Bull. Soc4 chim., 3e série, t. IX, 1903, p. 899, 902 et 904.

Les glauconies (silicates doubles hydratés d'oxyde ferrique (ou d'alumine) et de potasse et autres alcalis ( $SiO^2 = 40$  à 48;  $Fe^2O^3 = 18$  à 24;  $Al^2O^3 = 1$  à 13;  $K^2O = 5$  à 13;  $Al^2O^3 = 7$  à 12) me paraissent correspondre aux minervites et former, comme elles, un groupe naturel de composés répondant aux substitutions partielles de  $Al^2O^3$  à  $Fe^2O^3$ , de  $Na^2O$ ,  $H^2O$ , etc. à  $K^2O$  et même, quelquefois, partiellement, de  $P^2O^3$  à  $SiO^2$ .

M. PAUL APPELL fait hommage à l'Académie d'un article de l'édition française de l'Encyclopédie des Sciences mathématiques, dont il est l'auteur en collaboration avec M. Beghin. Cet article est intitulé: Hydrodynamique, partie élémentaire, exposé d'après l'article allemand de A.-E.-H. Love (Oxford), par P. Appell (Paris) et H. Beghin (Brest).

M. CH. LALLEMAND présente à l'Académie un exemplaire du Compte rendu des travaux effectués en 1913 par le Service du Nivellement général de la France.

On a exécuté 4539<sup>km</sup> de cheminements nouveaux, dont 747<sup>km</sup> pour les besoins du Service du Cadastre et 533<sup>km</sup> pour le Service des grandes forces hydrauliques dans les Alpes et les Pyrénées. En outre, on a relevé 684<sup>km</sup> de profils de torrents dans ces deux dernières régions.

Trois médimarémètres ont été installés sur le littoral de la Corse, en prévision du nivellement de précision de cette île qui doit être entrepris cette année.

Le total des itinéraires nivelés à cette heure, sur le territoire de la France continentale, s'élève à 99000km.

# PLIS CACHETÉS.

M. H. Parenty demande l'ouverture d'un pli cacheté reçu dans la séance du 18 mars 1895 et inscrit sous le n° 5104.

Ce pli, ouvert en séance par M. le Président, contient la Note suivante, dont l'auteur donne lui-même lecture :

Sur la concentration par le froid des extraits végétaux liquides.

J'ai effectué les expériences suivantes que je poursuis pour en faire en temps utile une Communication à l'Académie.

J'ai soumis à une température de — 15° à — 20°: 1° des jus de feuilles de tabac naturel concentrés à 15° B.; 2° des jus de côtes salées et de débris de fabrication concentrés à 21° B. Je les ai amenés à la concentration de 30° B. qui peut être certainement dépassée en en retirant l'eau sous forme d'une neige lamelleuse parfaitement pure et insipide pour les jus naturels de feuilles, légèrement salée pour les jus salés de côtes.

J'ai éliminé dans une essoreuse le jus interposé entre les lamelles, qui est retombé dans la cuve réfrigérante.

Je me réserve, s'il y a lieu, la priorité de ce procédé de concentration pour tous les extraits végétaux, les liquides contenant des sucres, des glucoses, des matières isotropes quelconques, en général, pour les extraits des plantes médicales ou industrielles.

# MÉMOIRES LUS.

Sur la glaciation du vin, du lait et d'autres liquides alimentaires, par M. H. PARENTY.

La concentration des extraits par glaciation et centrifugation a fait, depuis le dépôt du pli ci-dessus, l'objet des recherches suivantes :

- 1° Au point de vue de la dépense thermique, l'écart en valeur absolue entre les 650 calories positives d'une part et les 79 calories négatives d'autre part, nécessaires pour évaporer ou pour congeler 1kg d'eau à la température initiale de 0°, peut être industriellement maintenu en faveur de la congélation, par une mise au point convenable des appareils frigorifiques. C'est ainsi que la récupération partielle de la chaleur de vaporisation, dans les multiples effets des appareils d'évaporation en usage, trouverait aisément sa contre-partie dans l'admission des neiges résiduelles de la glaciation, en des mélanges réfrigérants dirigés méthodiquement à l'encontre de l'effluent des extraits à concentrer, et évacués ensuite à la température ambiante.
- 2° La glaciation maintient dans les concentrations les matières volatiles qu'entraînerait l'ébullition.

3º La glaciation n'altère pas le goût, l'arome et la couleur, qui se trouvent modifiés par la cuisson.

4º La glaciation favorise mécaniquement la défécation et la clarification.

5º Un clairçage modèré, produit par la projection d'un jet de vapeur, climine des neiges essorées les dernières parties des concentrations.

Glaciation des vins. — MM. les professeurs Garrigou et G. Buisson, au nom du Comice viticole de la Haute-Garonne, m'ont adressé naguère, en vue de leur glaciation, de nombreux échantillons de vins blancs et rouges de la région, dont la teneur en alcool ne dépassait pas 8°. Une partie de ces vins avaient subi l'évaporation partielle dans un appareil très ingénieux du professeur Garrigou.

L'alcool recueilli à part y avait été réintégré. Un léger goût de cuit a disparu à la glaciation. Tous ces vins indistinctement, concentrés à la teneur alcoolique de 12° à 15°, ont pris la limpidité, le corps et l'arome des meilleurs crus. Leur vieillissement manifeste peut être attribué au dépôt coloré d'une portion de leur tartre, qui se produit au cours de la

glaciation.

Glaciation du lait. — Dans cette expérience, qui m'a permis d'abaisser de 50 pour 100 le volume, il convient pour éviter le caillage de modérer l'agitation du sorbet pendant sa congélation.

Glaciation des jus sucrés. — J'ai poussé de même la concentration saccharimétrique des jus de betteraves. Mais les expériences industrielles, dans lesquelles il est nécessaire de tenir compte de l'état cristallin du sucre, ont été interrompues par le décès de mon collaborateur E. Boulangier, qui les avait entreprises.

#### ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Correspondant pour la Section d'Anatomie et Zoologie, en remplacement de M. E. Metchnikoff, élu Associé étranger.

Au premier tour de scrutin, le nombre de votants étant 40,

M. Émile Yung, à Genève,	obtien	t	38	suffrages
M. Richard Hertwig, à Munich,	<b>»</b>		· 1	suffrage
M. Jacques Loeb, à New-York.	))		I	<b>»</b>

M. ÉMILE YUNG, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est élu Correspondant de l'Académie.

# PRÉSENTATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la formation d'une liste de deux candidats à la Chaire de *Mécanique*, vacante au Conservatoire des Arts et Métiers par le décès de M. C. Bourlet.

Au premier tour de scrutin, destiné à la désignation du candidat de première ligne, le nombre de votants étant 43,

Μ.	Boulanger	obtient.					3	35	suffrages
M.	Husson	))	•					8	))

Au second tour de scrutin, destiné à la désignation du candidat de seconde ligne, le nombre de votants étant 38,

M. Husson obtient...... 34 suffrages

Il y a 4 bulletins blancs ou nuls.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre du Commerce et de l'Industrie comprendra :

En première ligne . . . . . . . . M. Boulanger En seconde ligne . . . . . . . . M. Husson

#### CORRESPONDANCE.

M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Le Hasard, par Émile Borel.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur quelques transformations de Bäcklund.

Note de M. J. Clairin.

Les difficultés que présente la théorie des transformations de Bäcklund de deuxième et de troisième espèce rendent désirable la connaissance de

nombreux exemples particuliers; je me propose d'indiquer quelques résultats sur ce sujet. Je ne rappelle pas la signification des notations de Monge qui sont employées dans cette Note.

# I. Les équations

(1) 
$$p' = p, \quad q' = h(x, y, z, p) + \psi(y, z - z')$$

définissent une transformation  $(B_2): z(x, y)$  satisfait à une équation qui peut s'écrire

$$\frac{d}{dx}[q-h(x,y,z,p)]=0,$$

la transformée est

$$\frac{d}{dx}[q'-h(x,y,z,p)]=0,$$

où z et p doivent être remplacées par les fonctions de x, y, z', p', q' obtenues en résolvant les équations (1).

Quelle que soit la fonction de y et z-z' choisie, l'équation ( $\varepsilon$ ) subsiste sans modification; le système

(2) 
$$p'' = p$$
,  $q'' = h(x, y, z, p) + \varpi(y, z - z')$ 

fait correspondre à  $(\varepsilon)$  une équation  $(\varepsilon'')$  analogue à  $(\varepsilon')$ ; l'élimination de  $\varepsilon$  et p permet de déduire de  $(\iota)$  et  $(\iota)$  deux équations définissant une transformation  $(B_3)$  qui établit une correspondance entre les intégrales de  $(\varepsilon')$  et  $(\varepsilon'')$ .

Malgré sa simplicité, la transformation (1) ne semble pas dépourvue d'intérêt : ainsi, en remplaçant h(x, y, z, p) par  $\frac{z^2}{2}$ , on voit que l'équation

$$s = ps$$

se transforme en

$$q' = \frac{s'^2}{2 p'^2} + \psi \left( j'', \frac{s'}{p'} - z' \right);$$

on trouve par ce procédé une famille d'équations de la première classe qui n'a pas encore, je crois, été signalée.

#### II. La transformation

(3) 
$$p'=f(x, y, z, pq) + \alpha pz', \qquad q'=\varphi(x, y, z, p, q) + \alpha qz',$$

où α désigne une constante quelconque, s'applique aux intégrales de

l'équation

$$(4) \ \frac{\partial \varphi}{\partial p} r + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial q} - \frac{\partial f}{\partial p}\right) s - \frac{\partial f}{\partial q} t + \frac{\partial \varphi}{\partial x} + p \frac{\partial \varphi}{\partial z} - \frac{\partial f}{\partial y} - q \frac{\partial f}{\partial z} + \alpha (qf - p\varphi) = 0;$$

la fonction z'(x, y) peut satisfaire également à une équation de Monge-Ampère et la transformation considérée est alors une transformation  $(B_3)$ ; cette circonstance se présente en particulier si f et  $\varphi$  ne dépendent pas de z; dans ce dernier cas, lorsque  $\alpha$  est nulle, on retombe sur un type bien connu de transformations de Bäcklund.

Quand  $\alpha$  n'est pas nulle il est permis de la supposer égale à l'unité sans restreindre la généralité; pour que le système (3) définisse une transformation (B<sub>3</sub>) il faut que z ne figure pas dans l'équation (4) ou, plus exactement, qu'après simplification le premier membre de cette équation ne contienne pas z: il convient d'ajouter que la condition précédemment indiquée est néanmoins simplement suffisante, qu'on peut avoir une transformation de Bäcklund de troisième espèce, même quand f et  $\varphi$  dépendent effectivement de z.

III. Représentons par g une fonction de x, z, p, q; du système

(5) 
$$x' = x$$
,  $y' = z$ ,  $p' + pq' = 0$ ,  $qq' + f(g, z') = 0$ ,

dérivent d'une part l'équation

$$\frac{dg}{dx} = 0.$$

d'autre part l'équation  $(\epsilon'_1)$  obtenue en écrivant la condition d'intégrabilité de

$$q dy + \frac{p'}{q'} dx' - dy' = 0,$$

où l'on doit supposer q remplacée par la fonction de x', y', z', p', q' tirée de la dernière équation (5) après substitution de x', y',  $-\frac{p'}{q'}$  à x, z, p.

La première des équations déduites de la transformation  $(B_3)$  précédente n'est pas changée quand on introduit dans (5) au lieu de f une autre fonction  $\varphi$ : la transformation

$$x'' = x$$
,  $y'' = z$ ,  $p'' + pq'' = 0$ ,  $qq'' + \varphi(g, z'') = 0$ 

permet de passer de  $(\varepsilon_1)$  à une équation  $(\varepsilon_1'')$  qui sera obtenue comme  $(\varepsilon_1')$ . Après élimination de x, z, p, q il vient entre x', y', z', p', q', x'', y'', z'', p''

et q'' quatre équations dont les deux premières sont d'ailleurs

$$x''=x', \quad y''=y',$$

qui définissent une transformation (B3) remplaçant ( $\epsilon'_{i}$ ) par ( $\epsilon''_{i}$ ) et inversement.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. – Sur les équations différentielles du premier ordre et du premier degré. Note de M. Jules Drach, présentée par M. Émile Picard.

I. Je voudrais indiquer ici, sur un exemple simple, comment ma théorie de la rationalité peut s'appliquer à des équations différentielles qui dépendent de fonctions arbitraires.

Soit une équation

(1) 
$$\frac{dy}{dx} = A(x, y) = \frac{\alpha(y)}{\beta(y)},$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  sont des polynomes en  $\gamma$ , dont les coefficients sont arbitraires en x; on sait qu'une transformation du groupe infini

$$y = \frac{ay_1 + b}{cy_1 + d}, \quad x = f(x_1)$$

(où a, b, c, d, f sont arbitraires en  $x_i$ ) conserve la forme de (1) et qu'il est possible par des opérations déterminées, comportant au plus des quadratures, de ramener cette équation à une forme canonique où le nombre des coefficients arbitraires est réduit à son minimum. Je me placerai tout de suite dans le domaine (x, y) qui correspond à cette forme canonique.

L'équation (1) canonique, ou mieux l'équation

$$X(z) = \frac{\partial z}{\partial x} + A \frac{\partial z}{\partial y} = 0,$$

ne présentera de réduction que dans les domaines où l'un des invariants

riants
(I) 
$$z$$
,  $K = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)^n$  ( $n$  entier),  $J = \frac{\frac{\partial^2 z}{\partial y^2}}{\frac{\partial z}{\partial y}}$ ,  $I = \frac{\frac{\partial^3 z}{\partial y^3}}{\frac{\partial z}{\partial y}} - \frac{3}{2} \left(\frac{\frac{\partial^2 z}{\partial y^2}}{\frac{\partial z}{\partial y}}\right)^2$ 
est  $rationnel$  en  $\gamma$ .

est rationnel en y.

Quand on exprime que l'un de ces invariants a une expression  $\frac{P}{Q}$  où P et Q sont des polynomes en y de degrés déterminés, dont tous les coefficients sont des fonctions arbitraires de x à choisir convenablement, on trouve pour déterminer les arbitraires de A un système différentiel  $(\Sigma)$ , dont l'ordre croît avec les degrés de P et Q et qui caractérise le domaine de réduction. Les coefficients de P et Q se déduiraient explicitement par des quadratures d'une solution du système  $(\Sigma)$ .

Supposons, pour fixer les idées, β dépourvu de facteurs multiples et ses racines mises en évidence; les expressions de J et de I, par exemple, s'écrivent

$$J = rac{\partial eta}{\partial y} - rac{H}{R}, \qquad I = rac{\partial^2 eta}{\partial y^2} - rac{3}{2} igg( rac{\partial eta}{\partial y} igg)^2 + rac{S}{eta R},$$

où R est un produit de facteurs  $(y-a_i)$ ,  $a_i$  désignant une solution particulière de (1); si l'on fait apparaître les termes de la décomposition de J et de I en fractions simples (1), on peut former un système différentiel du premier ordre définissant tous les éléments de J ou de I au moyen de x, qui ne figure que par sa différentielle. Les coefficients de  $\alpha$  s'obtiendront ensuite explicitement.

L'équation aux dérivées partielles, bien déterminée, qui remplace ce système

(II) 
$$\Omega(f) = \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial a_1} \sigma_1 + \ldots = 0,$$

et dont les coefficients sont rationnels par rapport aux éléments arbitraires de J, I,  $\beta$ , admettra des intégrales indépendantes de x et une seule renfermant x linéairement qui s'obtiendra par quadratures quand les autres seront connues.

Or ces dernières, dans leur ensemble, expriment que les transformations projectives subies par une solution z des systèmes (I) à une variable y, qui prend ainsi que ses dérivées, en  $y_0$ , des valeurs arbitraires indépendantes des coefficients de K, J, 1, sont indépendantes de l'un de ces coefficients supposé variable.

Ceci permet d'intégrer l'équation (II) par des intégrales définies lorsque K ou J sont rationnels. Quand il s'agit de I, on est ramené à exprimer que le groupe de monodromie de l'équation linéaire

$$\frac{\partial^2 \mu}{\partial y^2} = -\frac{\mu}{2} I,$$

où  $\mu = \sqrt{\frac{\partial z}{\partial y}}$ , est indépendant de l'un des coefficients variables de I, en supposant les autres ou constants, ou fonctions de celui-là, et, en outre, que les périodes de l'intégrale  $z = \int \frac{dy}{\mu^2}$  sont indépendantes du même élément. Nous avons donc le moyen de former méthodiquement de proche en proche toutes les équations (1) intégrables par quadratures.

Bien entendu, si K est rationnel, un certain nombre des intégrales de (II) expriment

<sup>(1)</sup> Il n'y a de partie entière que si  $\gamma = \infty$  est solution de (1).

que les facteurs linéaires du numérateur de K s'annulent pour des solutions particulières de (1). Le cas où la solution générale de (1) s'écrit

$$\rho(x)(y-a_1)^{m_1}...(y-a_k)^{m_k} = \text{const.},$$

qui correspond à K =  $\frac{\partial z}{\partial y}$  =  $\sum_{i} \frac{m_i}{y - a_i}$ , a été traité complètement par MM. Painlevé et Korkine.

II. J'ai étudié en détail le cas le plus simplé, où  $\frac{d\gamma}{dx} = \frac{P_3(\gamma)}{P_1(\gamma)}$  (qui a donné lieu à de nombreuses recherches : Euler, Abel, Z. Elliot, MM. R. Liouville, Appell, Darboux), en partant de la forme canonique d'Abel

$$\frac{dy}{dx} = \mathbf{i} + \frac{\varphi(x)}{y},$$

qui possède la solution  $y = \infty$ , et de la forme canonique de M. Appell

(A<sub>1</sub>) 
$$\frac{dy}{dx} = y^3 + \Phi(x),$$

où aucune solution ne joue de rôle particulier, forme qui se transforme aisément en la précédente quand on connaît une solution particulière.

En dehors des cas, où J est rationnel en y, qui conduisent à la détermination des diverses périodes de  $\int K dy$  comme intégrales de (II), on peut aussi traiter complètement certains cas où I seul est rationnel.

Par exemple, si I est le quotient de deux polynomes du troisième degré, on a simplement

$$\Phi = \frac{\mathrm{I}}{\sqrt{\omega}} \qquad \mathrm{avec} \qquad \mathrm{I} = \frac{3}{2} \, \frac{\mathrm{g} \, x - y \, \sqrt{\omega}}{y^3 \sqrt{\omega} - \mathrm{g} \, x y^2 - 2} \qquad \mathrm{et} \qquad \omega = \mathrm{C} - 54 \, x^3.$$

Dans tous les cas, on traite d'abord le problème dans l'hypothèse où le dénominateur de K, J, I a ses racines distinctes; des considérations de limites permettent d'étendre la solution.

Une autre forme canonique importante [valable quel que soit A(y) rationnel] s'obtient en écrivant que (1) possède les solutions o,  $1, \infty$  et x. Dans le cas du troisième degré, elle s'écrit

$$\frac{dy}{dx} = \frac{y(y-1)(x-\lambda)}{x(x-1)(y-\lambda)},$$

où  $\lambda$  est à déterminer en x.

Or, les premiers cas de réduction où I est rationnel en y conduisent,

pour λ, aux équations (rencontrées depuis par M. R. Fuchs) qui déterminent les transcendantes uniformes découvertes par M. Painlevé.

III. Les équations  $y' = \frac{P_3(y)}{P_1(y)}$  jouent un rôle important en Géométrie ('): j'ai observé que l'équation fondamentale de la balistique extérieure appartient à cette catégorie. Il suffit d'y poser  $\sin \alpha = y$  et v = x pour obtenir

(2) 
$$\frac{dy}{dx} = \frac{1 - y^2}{x[y + \varphi(x)]}$$

Tous les cas connus de réduction (ceux de F. Siacci en particulier) correspondent à des expressions rationnelles simples de J ou K. On vient de voir qu'on sait former tous les cas où (2) se ramène aux quadratures; je montrerai prochainement quels sont ceux qui peuvent intéresser les mécaniciens.

IV. Au lieu d'une équation unique on peut envisager un système complet

$$X_i(z) = \frac{\partial z}{\partial x_i} + \Lambda_i \frac{\partial z}{\partial y} = 0$$
  $(i = 1, ..., n),$ 

où les  $A_i$  sont rationnels en y et en chercher les cas de réduction. Ils correspondent à des expressions rationnelles en y pour z, K, J ou I. Les formes canoniques d'où l'on partira seront obtenues en appliquant d'abord les transformations

$$y = \frac{a\mathbf{Y} + b}{c\mathbf{Y} + d}, \quad x_i = \varphi_i(\mathbf{X}_1, \ldots, \mathbf{X}_n) \quad (i = 1, \ldots, n),$$

où a, b, c, d et les  $\varphi$  sont arbitraires en  $X_1, \ldots, X_n$ .

Parmi les premiers cas de réduction où I est rationnel en y figurent alors les systèmes étudiés par M. R. Garnier, dans sa Thèse, comme généralisation de ceux de M. Painlevé.

Tout ceci fait l'objet d'un travail étendu qui sera publié ailleurs.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur les séries de fonctions multiformes dans un domaine. Note de M. Georges Rémoundos, présentée par M. Émile Picard.

1. On sait que, lorsqu'une série de fonctions  $f_n(z)$  holomorphes dans un domaine D converge uniformément dans D, la fonction-limite f(z) est

<sup>(1)</sup> G. DARBOUX, Théorie des surfaces, IVe Partie, Note VI.

aussi holomorphe dans le même domaine et que la série des dérivées  $f_n^{(q)}(z)$  d'ordre quelconque q converge vers la dérivée  $f^{(q)}(z)$  à l'intérieur de D.

Si les fonctions  $f_n(z)$  sont algébroïdes et finies dans D (c'est-à-dire si elles admettent le caractère algébrique à tout point du domaine D et possèdent dans D un nombre fini de branches), la série convergeant toujours uniformément dans D, nous avons démontré que les fonctions-limites sont aussi algébroïdes dans D.

Il est bien naturel de nous poser maintenant les questions suivantes : Quelles sont les singularités des fonctions-limites? Si un point z du domaine D est régulier pour une infinité de termes de la suite, il est aussi régulier pour les fonctions-limites, grâce au théorème classique de Weierstrass, mais si le point z est singulier pour tous les termes de la série à partir d'un certain rang, est-il aussi singulier pour les fonctions-limites? Les dérivées de  $f_n(z)$  n'étant pas toujours finies dans D, on ne saurait pas traiter un problème de convergence dans tout l'intérieur de D de la série des dérivées  $f_n^{(q)}(z)$ ; comment pourrait-on surmonter cette difficulté?

Pour répondre à ces questions j'ai établi les théorèmes suivants :

$$\varphi(z), \quad \varphi_2(z), \quad \ldots, \quad \varphi_n(z)$$

une série de fonctions algébroïdes à  $\nu$  branches finies et formant un seul système circulaire dans le voisinage d'un point  $z_0$  (qui est un point critique de toutes les branches de tous les termes de la série). Si cette série converge uniformément dans un domaine renfermant le point  $z_0$ , la condition necessaire et suffisante pour que toutes les branches-limites soient holomorphes dans le voisinage de  $z=z_0$  est la suivante : il faut et il suffit que toutes les branches des dérivées de  $\varphi_n(z)$ , dont l'ordre n'est pas divisible par  $\nu$ , s'annulent à partir d'un certain rang, dans le voisinage du point  $z=z_0$ . De plus, lorsqu'une branche-limite est holomorphe en  $z=z_0$ , il en est de même de toutes les autres branches-limites.

Soit f(z) une fonction algébroïde dans le voisinage d'un point  $z=z_0$  et considérons un système circulaire de branches de f(z) permutables autour de  $z=z_0$  et supposons qu'il soit formé de m branches; nous dirons alors que le poids critique de chacune d'elles est égal à m.

(1) 
$$f_1(z), f_2(z), \ldots, f_n(z), \ldots$$

une série de fonctions algébroides à  $\mu$  branches finies dans un domaine D, convergeant uniformément à l'intérieur de D, et soit  $z=z_0$  un point intérieur au domaine D et critique pour tous les termes (à partir d'un certain rang) d'une branche (¹):

$$(2) f_{11}(z), f_{12}(z), \ldots, f_{1n}(z), \ldots$$

de la série (1). La condition nécessaire et suffisante pour que la limite de la série (2) soit holomorphe dans le voisinage de  $z=z_0$  est la suivante : il faut et il suffit qu'il existe, dans le voisinage du point  $z_0$ , des zéros de toute dérivée de  $f_{1n}(z)$ , dont l'ordre n'est pas divisible par le poids critique de  $f_{1n}(z)$  en  $z=z_0$ , et cela pour tous les termes de la branche (2) à partir d'un certain rang.

On peut généraliser l'énoncé de ce théorème de la façon suivante :

Pour que la série (1) admette une branche-limite holomorphe dans le voisinage de  $z=z_0$ , il faut et il suffit que, à partir d'un certain rang, une au moins branche de  $f_n(z)$  ou bien soit holomorphe en  $z=z_0$ , ou bien jouisse de la propriété suivante : Toute dérivée de cette branche  $\overline{f_n(z)}$ , dont l'ordre de dérivation n'est pas divisible par le poids critique de  $\overline{f_n(z)}$ , admette des zéros dans le voisinage du point  $z_0$ .

#### 2. Théorème III. — Soit

(3) 
$$f_1(z), f_2(z), \ldots, f_n(z)$$

une série de fonctions algébroïdes à  $\nu$  branches finies dans un domaine D, dans lequel il n'existe que  $\mu$  points critiques  $c_1, c_2, c_3, \ldots, c_{\mu}$  des fonctions de la série (l'entier  $\mu$  étant quelconque) et posons

$$P(z) = (z - c_1)(z - c_2)(z - c_3)...(z - c_{\mu}).$$

Si la série (3) converge uniformément dans le domaine D vers les brancheslimites

$$F_1(z), F_2(z), \ldots, F_{\nu}(z),$$

la série

$$P(z)f'_1(z), P(z)f'_2(z), \ldots, P(z)f'_n(z)$$

converge, à l'intérieur du domaine D, vers les branches-limites

$$P(z) F'_1(z), P(z) F'_2(z), \ldots, P(z) F'_{\nu}(z),$$

<sup>(1)</sup> Voir ma Note précédente Sur la convergence des séries des fonctions analytiques (Comptes rendus, séance du 26 janvier 1914).

et, en général, la série

$$P^q f_1^{(q)}(z), \quad P^q f_2^{(q)}(z), \quad \dots, \quad P^q f_n^{(q)}(z),$$

où l'ordre q des dérivées est quelconque, converge, à l'intérieur de D, vers les branches-limites

$$P^q F_1^{(q)}(z), P^q F_2^{(q)}(z), \ldots, P^q F_n^{(q)}(z), \ldots$$

Il faut faire la remarque que les facteurs communs P, P<sup>2</sup>, ..., P<sup>q</sup>, ... ne sont utilisés ici que pour éviter les valeurs infinies des dérivées. C'est pour cela que le théorème ci-dessus énoncé est précisément l'extension parfaite aux séries de fonctions algébroïdes dans un domaine du théorème classique concernant la dérivation des séries de fonctions holomorphes dans un domaine dans lequel elles convergent uniformément.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — Sur le problème des sphères pulsantes et la théorie de la gravitation. Note de M. A. Korn, présentée par M. Émile Picard.

Imaginons, dans un liquide incompressible, une sphère de matière faiblement compressible, qui change périodiquement son volume, alors l'effet de cette sphère pulsante sur le liquide est représenté par un potentiel de vitesses inversement proportionnel à la distance centrale et périodique. Si nous imaginons une seconde sphère dans le liquide, cette sphère exposée à une telle pression périodique sera forcée à faire des pulsations de la même phase que la première sphère, si elle n'est pas rigoureusement incompressible; un calcul facile nous démontre que la pression périodique, ou plutôt la partie essentielle de cette pression périodique à partir d'une distance centrale ρ assez grande, est inversement proportionnelle à la distance centrale de la première sphère.

Si nous nous posons maintenant le problème de deux sphères pulsant simultanément dans un liquide, on peut se placer à deux points de vue différents:

1° On suppose que les vitesses de pulsation

$$m_1 = \frac{1}{\omega_1} \int_{\omega_2} \frac{\partial \varphi_0}{\partial n} d\omega, \qquad m_2 = \frac{1}{\omega_2} \int_{\omega_2} \frac{\partial \varphi_0}{\partial n} d\omega$$

des deux sphères soient données et rigoureusement constantes, indépen-

dantes des distances centrales des deux sphères, en désignant par

$$\varphi = \varphi_0 \cos \frac{t}{T} 2\pi$$

le potentiel des vitesses et par n les normales extérieures des deux sphères  $\omega_1$  et  $\omega_2$ .

2° On suppose (c'était le point de vue de C.-A. Bjerknes) que les pulsations des deux sphères soient produites par des pressions périodiques indépendantes.

Supposons, dans le second cas, qu'une pression périodique indépendante donne à la prémière sphère une pulsation de vitesse  $m_1$ , une pression périodique indépendante à la seconde sphère, une pulsation de vitesse  $m_2$ ; alors on conclura facilement, à l'aide de ce que nous avons remarqué dès le commencement, que les vitesses de pulsation des deux sphères dues à l'action simultanée des deux pressions périodiques indépendantes seront

$$M_1 = m_1 \left( 1 \pm \frac{\alpha_1}{\rho} \frac{m_2}{m_1} \right), \qquad M_2 = m_2 \left( 1 \pm \frac{\alpha_2}{\rho} \frac{m_1}{m_2} \right),$$

où α, et α, sont des constantes dépendant de la compressibilité des sphères, et où l'on doit choisir le signe positif ou négatif selon que les phases des pulsations sont identiques ou opposées. Cette remarque ne changera en rien les principaux résultats de C.-A. Bjerknes, d'après lesquels les deux sphères s'attirent ou se repoussent avec une force proportionnelle à

$$m_1\omega_1, \quad m_2\omega_2, \quad \frac{1}{\rho^2}$$

et à lâ densité  $\mu$  du liquide, selon que les phases des deux sphères seront identiques ou opposées. Il est en effet permis, dans les résultats de Bjerknes, de mettre  $M_1$  pour  $m_1$  et  $M_2$  pour  $m_2$ , parce que nous négligeons des termes d'ordre  $\frac{1}{\rho^3}$  en supposant la distance centrale des sphères très grande en comparaison avec leurs rayons.

Il s'agira d'un problème mécanique tout à fait différent, si nous nous plaçons au premier point de vue; si nous supposons les vitesses de pulsation de chaque sphère données et rigoureusement constantes, le signe de la force de Bjerknes se présentera dans ce cas avec le signe contraire (').

<sup>(1)</sup> Cf. Atti del IV Congresso internazionale dei Matematici, t. III, Rome, 1909, p. 81; Berichte der deutschen physikalischen Gesellschaft, t. XIII, 1911, p. 249; Physikalische Zeitschrift, t. XIV, 1913, p. 1109.

Si l'on regarde les pulsations comme des vibrations propres de la matière, la force de Bjerknes () présentera donc avec le signe contraire, si l'on ajoute la condition que les vitesses de pulsation de chaque particule soient rigoureusement conservées; avec cette supposition on peut arriver à une explication mécanique de l'électrostatique. Si l'on n'ajoute pas cette condition, le sens des forces mutuelles est donné par le signe de Bjerknes, et l'on arrivera à une explication mécanique de la gravitation en supposant que toutes les particules matérielles font des pulsations rapides de phases

et de périodes identiques (1).

Une conclusion très importante résulte de cette différence des deux problèmes pour la théorie de la gravitation. Tandis que dans la théorie des phénomènes électriques la charge doit être supposée rigoureusement constante pour chaque électron, les masses donnant naissance à la gravitation doivent changer avec la situation réciproque des différentes particules. La masse de la Terre, sur laquelle on doit baser la loi de la gravitation, sera différente dans son aphélie et dans son périhélie. Malheureusement nous n'avons pas encore des données assez précises pour calculer ces différences, pour nous assurer d'avance, si ces différences pourraient être vérifiées par des mesures très exactes de la constante g, mais il semble de la plus haute importance que ces mesures soient entreprises avec la plus grande précision actuellement possible.

Dans sa généralisation de la théorie de la relativité, M. Einstein suppose axiomatiquement que la masse d'inertie et la masse de gravitation doivent être rigoureusement identiques; mon résultat énoncé ci-dessus ne s'accorderait pas avec cet axiome, qui semble, même après les expériences de

M. Eötvös, bien arbitraire.

PHYSIQUE. — Nouveau dispositif de miroirs pour phares et autres projecteurs de lumière. Note de M. ÉDOUARD CANNEVEL, présentée par M. d'Arsonval.

Le nouveau dispositif que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie réside dans un miroir à échelons constitués d'éléments paraboliques et annulaires combinés avec un miroir sphérique.

<sup>(1)</sup> Théorie des vibrations universelles (Comptes rendus, t. 134, 1902, p. 31; Ann. de l'Éc. Norm. sup., 3° série, t. XX, 1903, p. 133); Eine Theorie der Reibung in kontinuierlichen Massensystemen, Berlin, Ferd. Dümler, 1902.

Les échelons de ce miroir appartiennent chacun à une parabole qui lui convient. Quoique différentes, ces paraboles ont un même foyer.

Une partie de chaque fragment de parabole projette directement les rayons vers l'infini, tandis que l'autre partie, masquée par l'échelon suivant, renvoie également les rayons vers l'infini, mais par l'intermédiaire de l'anneau qui les relie, dont l'angle d'incidence les fait passer par le miroir sphérique placé au fond du miroir circulaire tronconique à échelons.

Ces paraboles ont été tracées par le foyer lui-même de façon expéri-

mentale.

Le miroir sphérique réfléchit comme à l'ordinaire les rayons émis à l'arrière du foyer lumineux, tandis que le miroir tronconique réfléchit ceux de l'avant.

Ce dispositif de miroir à échelons a non seulement l'avantage d'augmenter notablement la surface réfléchissante, mais les images projetées par les anneaux, ne se juxtaposant pas exactement en pratique, ce qui permet

d'utiliser les lampes à filaments incandescents.

Le miroir, à échelons, présente certaines difficultés d'exécution pratique en métal; d'autre part le brillant du métal bruni est d'une durée éphémère et c'est pourquoi j'ai recours au miroir de verre argenté électriquement par projection cathodique sous une cloche dans laquelle, après avoir fait le vide, j'introduis de l'hydrogène à très bonne pression dans le but d'éviter l'oxydation du métal.

A cet effet, le miroir est placé sur un pivot surmonté d'un barreau aimanté dont le circuit magnétique est fermé par un autre aimant permanent en forme de fer à cheval qui, placé au-dessus de la cloche, l'entoure de ses bras.

Cet aimant est solidaire d'un axe sur lequel est fixée une poulie qu'on fait tourner à l'aide d'une cordelette, et, de cette façon, cette rotation est communiquée à l'intérieur de la cloche.

Il en ressort que la face extérieure du miroir défile devant la cathode dont le métal volatilisé s'incruste dans le verre et l'argent.

Ce métal peut être aussi de l'or si l'on veut éviter la projection des rayons ultraviolets qui, comme on le sait, ont l'inconvénient de condenser la vapeur d'eau dé l'atmosphère. Mes premiers résultats ont été obtenus avec le courant fourni par deux génératrices qui, montées en série, atteignaient 60000 volts; mais je fus vite conduit à utiliser le courant d'un transformateur donnant 50° d'étincelles.

Puis, dernièrement, j'ai pu en employant du courant continu abaisser le potentiel à moins de 1200 volts en employant un dispositif légèrement

modifié, l'anode occupant le centre du miroir, tandis que la cathode est d'une surface beaucoup plus grande que le miroir lui-même qu'elle entoure complètement à une distance de 2<sup>cm</sup> de l'espace noir qui suit l'effluve.

J'obtiens ainsi un miroir inaltérable d'un éclat supérieur à ceux argentés par le précipité d'un sel d'argent.

PHYSIQUE. — Sur la loi de Tate et la variation de la grandeur des gouttes avec la vitesse de la chute. Note de M. P. Vaillant, présentée par M. J. Violle.

On sait que, lorsqu'une goutte se détache d'un orifice capillaire, le périmètre de la section de rupture est bien inférieur à celui de l'orifice et que la tension superficielle calculée d'après la loi de Tate est beaucoup trop faible. Mais on admet généralement que le poids des gouttes est indépendant de leur fréquence, alors qu'en fait ce poids varie constamment, suivant une loi compliquée, la variation pouvant dépasser un quart du poids total.

Pour étudier ces variations, j'ai pris un bout du tube de 3<sup>mm</sup>, 4 de diamètre extérieur et 0<sup>mm</sup>, 92 de diamètre intérieur, ajusté à l'une des extrémités d'un large tube, deux fois coudé à angle droit, formant siphon. L'autre extrémité de ce siphon plonge dans un grand cristallisoir de 40<sup>cm</sup> de diamètre, rempli d'eau dont le niveau se maintient très sensiblement constant pendant une mesure. Le siphon, dont la branche horizontale porte un robinet à large conduit, est invariablement fixé au chariot d'un cathétomètre, en sorte qu'on peut, en abaissant progressivement celui-ci, faire varier la pression à l'orifice d'écoulement aussi lentement qu'on veut et de quantités connues. Le chariot étant immobilisé dans une certaine position, on note, d'une part, l'intervalle de chute T de deux gouttes successives (¹) et, d'autre part, le poids p de 10 gouttes.

On ne remarque d'abord que les variations de grandeur des gouttes sont déterminées, non par la différence des poussées aux extrémités du siphon, mais uniquement par la fréquence de chute. On obtient en effet les mêmes résultats en réglant la vitesse de chute par ouverture plus ou moins complète du robinet que par déplacement du chariot le long du cathétomètre. Ainsi, par réglage du robinet, on trouve

```
T (secondes)... 5,40 1,26 0,60 0,444 0,306 0,284 p (grammes).. 0,5395 0,5717 0,5890 0,5784 0,6172 0,6668
```

<sup>(1)</sup> Cet intervalle se déduit de la durée de chute de 100 gouttes, par exemple.

et par déplacement du chariot

Le déplacement du chariot permet toutefois de suivre le phénomène plus commodément et avec plus de régularité.

En second lieu, bien que la loi de variation, dans les limites où j'ai opéré, semble indépendante de la température, le poids d'une goutte correspondant à une fréquence de chute donnée varie assez rapidement avec celle-ci:

Les nombres précédents se rapportent à 15°; à 18° on aurait

Mais ce qui apparaît le plus remarquable, c'est l'allure discontinue de la loi de variation. Le poids de la goutte d'abord sensiblement constant, augmente dès que la fréquence dépasse 15 chutes par minute environ. Il croît d'abord assez vite, puis plus lentement jusqu'à une fréquence voisine de 100 chutes pour laquelle il passe par un premier maximum. Il décroît ensuite mais pas indéfiniment; quand la diminution a atteint une certaine limite, le poids subit une remontée brusque qui l'amène à une valeur notablement supérieure au premier maximum. Le poids de la goutte décroît à nouveau pour subir une nouvelle augmentation brusque et ainsi de suite. J'ai ainsi noté quatre variations brusques pour des fréquences voisines de 170, 205, 220, 245 chutes par minute. Chaque remontée amène la goutte à un poids supérieur aux maxima précédents. A la suite de la quatrième augmentation, le poids paraît diminuer de façon continue.

Le Tableau suivant, relatif à la température de 15° donne une idée assez complète de la loi de variation :

```
T \dots 8,75
                 5,40
                         3,06
                                 2;85
                                         1,56
                                                 1,33
p . . . . .
         0,5398
                0,5395
                        0,5632
                                 0,5648
                                         0,5701
                                                 0,5713
                                                         0,5751
                                                                0,5771
T .....
         0,88
                 0,84
                         0,71
                                 0,60
                                         0,548
                                                 0,544
                                                         0,448
         0,5800
p \dots
                0,5806
                         0,5862
                                 0,5890
                                        0,5835
                                                0,5831
                                                        0,5799
                                                                0,5784
         0,428
                 0,388
                         0,356
                                 o,346
                                        0,320
                                                0,313
                                                         0,298
                         0,5686
                 0,5717
         0,5771
                                                                0,6104
                                 0,6283
                                        0,6227
                                                0,6190
                                                        0,6143
                        0,6355
                                                               0,6671
        0,286
                0,272
                         0,268
                                0,258
                                        0,242
                                                                0,164
        0,6661 0,6644
                        0,7148 0,7084 0,7599
                                               0,7506 0,7355 0,6669
```

Lorsqu'on passe par une des valeurs critiques de la vitesse de chute, on obtient in-

différemment, du fait des petites fluctuations accidentelles de celle-ci, le poids fort ou le poids faible, mais jamais un poids intermédiaire. Ainsi, avec T=0.356, on trouve tantôt p=0.5686, tantôt p=0.6355, à un ordre d'approximation voisine du millième (1). De même pour T=0.290, on obtient soit p=0.6104, soit p=0.6671.

Une remarque intéressante est que les différences entre les maxima successifs, différences égales à 0,0465, 0,0316, 0,0477, 0,0451, sont du même ordre de grandeur et sont également comparables à l'écart 0,0488 entre le premier maximum et le poids de la goutte au repos.

L'interprétation des phénomènes observés semble d'ailleurs facile, au moins qualitativement. Tant que la ligne de raccordement de la goutte conserve une longueur constante, le poids de celle-ci doit évidemment varier en sens inverse de la fréquence des chutes, la vitesse des particules liquides ajoutant son effet à celui de la pesanteur pour déterminer l'arrachement. Mais la ligne de raccordement ne peut demeurer constante qu'autant que la forme et le volume de la goutte restent eux-mêmes sensiblement constants. Si donc, du fait de l'augmentation de vitesse, la diminution de volume dépasse une certaine limite, la goutte doit s'accommoder à une nouvelle forme caractérisée par une valeur plus grande de la ligne de raccordement. Le passage d'une forme à l'autre est en général brusque, mais l'expérience montre qu'aux faibles vitesses il peut être également progressif (passage de la forme de la goutte au repos à celle qui caractérise le premier maximum).

PHYSIQUE. — Sur la chaleur de Joule considérée comme chaleur de Siemens. Note de M. L. Décombe, présentée par M. E. Bouty.

I. Nous assimilerons l'atome à un assemblage de spectrons, et, pour préciser, nous nous en tiendrons au cas de la conduction métallique. Sous l'action d'un champ extérieur, supposé constant, le centre O de chaque orbite spectronique se déplace parallèlement au champ, mais en sens contraire, d'une certaine quantité OO', de sorte que la rotation spectronique s'effectue maintenant autour d'un nouveau centre O' qui reste fixe tant que le champ reste constant. Nous admettrons que, sous l'action du champ, il se produit dans chaque spectron une succession de ruptures partielles, avec mise en liberté d'électrons, aussitôt émportés par le champ,

<sup>(1)</sup> On doit attribuer les petites fluctuations de vitesse à l'ouverture plus ou moins complète du robinet du siphon, au moment de la mesure de p.

mais incessamment remplacés par d'autres que le champ, au contraire, lui apporte, de sorte que la composition moyenne du spectron reste constante.

Nous admettrons, de plus, que la fréquence p des ruptures (nombre de ruptures par seconde) est proportionnelle au champ X. D'un autre côté, les ruptures étant d'autant plus fréquentes que la stabilité du spectron — qui décroît avec la vitesse angulaire de rotation (et, par suite, avec la température) — est moindre, nous regarderons p comme inversement proportionnelle à la température absolue  $\Theta$  et nous écrirons:

$$p = A \frac{X}{\Theta}.$$

Le nombre d'électrons traversant, pendant l'unité de temps, l'unité de surface perpendiculaire au champ, s'exprime alors par  $\Sigma pb$ , où b désigne la distance moyenne de deux spectrons. La sommation est étendue à tous les spectrons contenus dans l'unité de volume.

Dans ces conditions on aura, pour l'intensité i du courant traversant un conducteur de section égale à l'unité,  $i=\Sigma pbe$ , e désignant la charge d'un électron.

Remplaçant alors p par l'expression trouvée plus haut et posant:

(2) 
$$c = e^{\sum A b},$$

il vient i=cX. Nous retrouvons ainsi la loi d'Ohm [la conductibilité c étant représentée par la formule (2)] et, par conséquent, aussi la loi de Joule en identifiant la chaleur dissipée avec l'énergie électrique absorbée Xi. Mais, à la différence des autres formes de théorie, on peut ici établir directement cette loi fondamentale.

II. La succession des ruptures et des captures auxquelles chaque spectron est soumis ne permet pas, en effet, au centre orbital de rester fixe. Pendant toute la durée d'action du champ, il exécute, de part et d'autre de la position déformée caractérisée par l'écart  $OO' = u_0$ , une série d'oscillations accompagnées d'un dégagement de chaleur de Siemens que nous allons calculer en admettant que, pour chaque spectron, les ruptures et les captures se succèdent alternativement, les oscillations provoquées par une rupture s'amortissant complètement avant qu'ait lieu la capture suivante. Chaque capture sera supposée avoir pour effet d'accroître la déformation  $u_0$  d'une très petite quantité  $\varepsilon$  qui persiste jusqu'à la rupture suivante.

A ce moment, le centre orbital revient en O' par une série d'oscillations amorties satisfaisant à l'équation :

$$m\frac{d^2u}{dt^2} = -K_1'eu - K_1'e\tau_1'\frac{du}{dt},$$

dans laquelle u désigne l'écart instantané du centre orbital relativement au centre attirant et  $\tau'_i$  une très petite quantité sur laquelle nous avons longuement insisté ailleurs ('). La chaleur élémentaire de Siemens, représentée par le travail  $K'_1e\tau'_1\frac{du}{dt}du$  de la force de viscosité  $K'_1e\tau'_1\frac{du}{dt}$ , peut donc s'exprimer par la quantité :

$$-m\frac{d^2u}{dt^2}du-K_1'eu\,du,$$

et la chaleur de Siemens accompagnant la rupture par :

$$-m\int_{u_0+\varepsilon}^{u_0}\frac{d^2u}{dt^2}\frac{du}{dt}dt-\int_{u_0+\varepsilon}^{u_0}k_1'eu\,du.$$

La première de ces intégrales est nulle; la seconde est égale à  $K'_1eu_0$   $\varepsilon$ .

Mais la capture suivante, en rétablissant la déformation  $\varepsilon$ , dégage une quantité de chaleur égale à la précédente, de sorte que la chaleur totale de Siemens dégagée pendant l'unité de temps, dans l'unité de volume du métal, a pour expression (n désignant le nombre d'électrons évoluant sur une orbite spectronique):

$$Q = \sum_{2} pn K'_{1} eu_{0} \varepsilon$$
,

le symbole  $\Sigma$  ayant même signification que précédemment.

Remplaçant p par sa valeur (1) et observant que  $K_1'eu_0 = eX$  on obtient :

$$Q = X^2 e^{\frac{\sum_2 A n \varepsilon}{Q}}.$$

Pour déterminer  $\varepsilon$ , nous observerons que la force Xe appliquée à l'électron lui communique, pendant la durée de son libre parcours b, un excès d'énergie cinétique égal à Xeb, et nous admettrons qu'au moment de sa capture par le spectron suivant cet excès d'énergie se partage en deux parties égales dont l'une est employée à accroître la vitesse orbitale du spectron capteur, tandis que l'autre se retrouve sous forme d'énergie potentielle dans la défor-

<sup>(1)</sup> Journal de Physique, février et novembre 1913; Comptes rendus, t. 155, p. 1217, et t. 156, p. 1598.

mation e. On doit alors écrire :

$$\frac{1}{2}Xeb = nXe\varepsilon$$

et, par conséquent :

$$b=2n\varepsilon$$
.

Portant cette valeur dans (3) il vient :

$$Q = X^2 e \frac{\sum A b}{\Theta},$$

c'est-à-dire, en tenant compte de (2) et de la relation déjà établie i=cX :

$$Q = \frac{i^2}{c} \cdot$$

La loi de Joule se trouve ainsi établie directement à partir d'un mécanisme déterminé et non par identification pure et simple avec l'énergie électrique absorbée.

Il ne paraît pas impossible de développer utilement, en se fondant sur les considérations précédentes, une théorie des métaux comportant l'interprétation de la conductibilité thermique, des effets Peltier, Thomson, Hall, etc.

En ce qui concerne, par exemple, la conductibilité thermique et l'effet Thomson, il suffit d'admettre que la résultante des actions exercées sur un spectron déterminé par tous les spectrons voisins (résultante qui s'annule quand la température est la même en tous les points du conducteur) est alors différente de zéro et qu'elle a pour effet de déformer les spectrons en les polarisant parallèlement à la direction de la chute de température. Le développement complet de ce point de vue paraît toutefois subordonné à l'examen de certaines propriétés du spectron qu'il y aura préalablement lieu d'approfondir.

PHYSIQUE. — Sur l'aimantation des mélanges liquides d'oxygène et d'azote et l'influence des distances mutuelles des molécules sur le paramagnétisme (¹). Note de MM. Albert Perrier et H. Kamerlingh Onnes, présentée par M. E. Bouty.

Nous avons publié en 1910 et 1911 des recherches sur l'aimantation de l'oxygène d'où il résultait que son coefficient d'aimantation spécifique qui

<sup>(1)</sup> Extrait du Mémoire présenté à l'Académie des Sciences d'Amsterdam et publié dans le Zittingverslag du 28 février 1914 et dans les Communications from the Physical Laboratory at Leiden, où le travail a été sait.

obéit rigoureusement à la loi de Curie-Langevin pour l'état gazeux, s'en écarte très notablement dans la phase liquide et bien davantage encore après congélation. Depuis lors des écarts de même nature (susceptibilité plus petite que ne l'exige la loi) ont été observés sur une série d'autres substances paramagnétiques en les refroidissant jusqu'au point de congélation de l'hydrogène (').

Plusieurs hypothèses peuvent être invoquées pour rendre compte de ces faits, dans le but de guider le choix entre elles et, d'une façon générale, de rechercher expérimentalement les causes de ces apparentes anomalies (²), nous avons mesuré l'aimantation de mélanges liquides d'azote et d'oxygène en cinq proportions différentes, en la comparant à celle de l'oxygène pur, connue en valeur absolue par nos mesures de 1910; un contrôle absolu

direct n'a pas accusé de différence sensible.

Un équipage mobile verticalement se termine en bas par un tube cylindrique en verre qu'on a rempli successivement avec l'oxygène pur et les mélanges, tandis qu'il était immergé dans un bain d'azote liquide. Les forces exercées par un électro-aimant 'sur ce corps cylindrique étaient mesurées directement en grammes au moyen d'un appareil qui est une modification de celui qui a été construit pour nos recherches cryomagnétiques sur les sels : tous les organes mobiles sont enfermés dans une enceinte étanche, pour permettre le réglage de la température des bains en y maintenant une pression réduite quelconque. Une description détaillée est donnée ailleurs (3); esquissons seulement le procédé de préparation des mélanges : l'équipage mobile peut être relié à un appareil volumétrique extérieur, au moyen duquel on prépare et introduit une masse donnée d'oxygène pur qui se liquéfie immédiatement, le bain d'azote étant préparé d'avance; on complète ensuite le remplissage par de l'azote et enfin, précaution indispensable, le mélange est rendu homogène par un agitateur de verre se mouvant verticalement dans l'intérieur du cylindre. La nécessité de commander ce vaet-vient depuis l'extérieur et sans contact matériel avec l'équipage a exigé l'adjonction d'un petit électro-aimant qui, guidé verticalement, entraîne une longue tige portant à une extrémité un léger morceau de fer et à l'autre l'agitateur.

Il est important de remarquer que la contraction du liquide par abaisse-

<sup>(1)</sup> Mémoires divers de H. Kamerlingh Onnes, Albert Perrier, E. Oosterhuis, Communications Leiden, nos 116, 122, 124, 129, 132.

<sup>(2)</sup> Dans notre Mémoire de 1911 une première expérience, dans la direction de cette étude du paramagnétisme de l'oxygène, en faisant varier à basse température la distance de ses molécules par dilution dans un corps diamagnétique, est déjà mentionnée. Ce n'est que récemment (1913) que nous avons eu l'occasion de mettre notre projet d'une recherche plus approfondie à exécution.

<sup>(3)</sup> Communications Leiden, no 139:

ments de température a été compensée par des appoints d'azote pur suivis immédiatement de brassages, en sorte que pour un même mélange les résultats à différentes températures correspondent à une masse invariable d'oxygène par centimètre cube (concentration  $\gamma$ ); cette condition, choisie à dessein, correspond à une distance moyenne constante des molécules magnétiques et dispense en outre d'introduire dans les calculs la contraction mal connue, inhérente au mélange de deux liquides hétérogènes.

χ est le coefficient d'aimantation du gramme d'oxygène, λ le rapport approximatif des concentrations dans le mélange et dans l'oxygène pur.

Tableau I.

Coefficients d'aimantation de l'oxygène (77°,4 K -64°,2 K).

		_		(p=pression atmosph.)		$(p = 300^{\text{mm}}).$		$(p = 100^{\text{mm}}).$	
•		γ.	λ.	-	χ.106.	t.	χ.106.	t.	$\chi . 10^{6}$ .
		1,204	»	—195°,65	259,6	» <sub>0</sub>	))	»	))
Oxygène pu	r liquide	(1,235	n	))	n	$-202,2_3$	271,4	» o	n
Oxygène pur liquide		1,267	. ))	»	»	))	<b>»</b>	-208,84	284,9
(	I	$0,745_8$	3 5	195,65	294,5	$-202,2_3$	314,5	$-208,8_{4}$	336,5
1	II	0,4010	$\frac{4}{3}$	79	336,7	»	359,6	<b>»</b>	390,6
Mélanges.	III	0,2304	$\frac{2}{11}$	60	363,8	))	393,0	»	[423,5]
1	IV	$0,138_{0}$	19	65	383,6	$-202,2_3$	420,4	»	459,8
	V	0,0801	1 5	<u>-195,80</u>	395,8	»	<b>»</b>	-208,84	
Extrapole avec $\chi = \frac{0.03097}{T}$ . (Weiss et Piccard à 20° C.)			-195,65	400,0	-202,23	437,2	-208,84	482,2	

Le premier coup d'œil sur le Tableau I impose cette constatation qualitative que le coefficient d'aimantation spécifique de l'oxygène augmente considérablement quand la concentration diminue; en d'autres termes, la loi d'additivité n'est en aucune façon satisfaite dans ces mélanges d'oxygène et d'azote. Un examen plus attentif et la comparaison avec la dernière ligne du Tableau montrent en outre que, la dilution augmentant, le coefficient d'aimantation tend vers les valeurs qui satisfont précisément à la proportionnalité inverse de la température absolue à partir du nombre déterminé récemment par Weiss et Piccard, sur l'oxygène gazeux.

Sans préjuger en rien des conséquences théoriques de ces résultats on peut les exprimer phénoménologiquement ainsi : Les écarts de la loi Curie-Langevin que présente à basse température l'oxygène pur ne sont pas un

effet direct de la variation de température, mais proviennent de l'augmentation de la densité ou du rapprochement des molécules.

SPECTROSCOPIE. — Sur un nouveau procédé permettant d'obtenir très rapidement les spectres des rayons de Röntgen. Note de MM. Maurice de Broglie et F.-A. Lindemann, présentée par M. E. Bouty.

Ce procédé est toujours basé sur la formule :  $\lambda = 2d \sin \alpha$ , où  $\lambda$  est la longueur d'onde d'une radiation de Röntgen se réfléchissant sur une face cristalline sous l'angle  $90^{\circ} - \alpha$ .

Un faisceau de Röntgen, émané d'une fente, tombe sur une lame de mica enroulée sur un cylindre fixe dont l'axe est parallèle à la fente, de façon

qu'un des rayons extrêmes soit tangent à la surface du cylindre.

Les divers rayons du faisceau se réfléchissent sur la surface cylindrique fixe sous des angles régulièrement variables et viennent former simultanément un spectre sur une plaque photographique disposée normalement au faisceau incident.

La dispersion aux différents points de ce spectre peut se déduire aisément de considérations géométriques; on obtient, en quelques minutes, un résultat tout à fait net, donnant l'ensemble du spectre.

La surface de mica peut être enroulée sur un cylindre dont la génératrice ne soit pas un cercle et soit par exemple une spirale logarithmique ayant la source des rayons comme pôle; tous les rayons se réfléchissant ainsi sous le même angle, on réalise une source étendue de radiation monochromatique, puisque  $\lambda$  ne dépend que de  $\alpha$ , qui reste constant.

CHIMIE MINÉRALE. — Sur les carbonates basiques de cuivre.

Note de M. V. Auger, présentée par M. A. Haller.

Les modes de synthèse de l'azurite Cu³(CO³)²(OH)² ne permetient de préparer qu'une faible quantité de ce produit, et cependant l'industrie le fabrique couramment par tonnes, sous le nom de cendres bleues ou bleu de montagne. Comme il était très vraisemblable que le point de départ était un carbonate basique de cuivre, nous avons étudié l'action de l'acide carbonique sur ces sels.

Le carbonate basique amorphe 8 Cu O . 5 CO<sup>2</sup> . 7 H<sup>2</sup> O, dont la composition

est très voisine de celle d'une azurite hydratée, se transforme, même en présence de CO² sous 40atm, en malachite hydratée avec perte de CO²; mais si l'on maintient ces corps en présence sous des pressions supérieures à 3atm ou 4atm, la transformation en azurite se produit en un espace de temps variant, suivant la pression, de quelques jours à quelques mois. Par contre, la transformation en azurite est extrêmement rapide et s'effectue en quelques heures si l'on a soin d'ajouter au système une certaine quantité d'azurite qui sert d'amorce à la réaction : c'est ainsi qu'un mélange à poids égaux d'azurite et de carbonate basique fraîchement préparé et en pâte dans son eau mère, se transforme totalement en azurite sans même qu'il soit nécessaire d'exercer une pression de CO². Il est possible qu'ici encore, bien qu'on ne puisse pas le vérifier directement, il se forme comme produit intermédiaire de la malachite hydratée.

On peut obtenir rapidement et en grande quantité de l'azurite en ajoutant par petites portions un sel de cuivre soluble à une solution de Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup> + Na H CO<sup>3</sup> contenant en suspension de l'azurite, et en opérant de telle façon que celle-ci soit toujours en proportion considérable vis-à-vis du précipité amorphe de carbonate basique. On attend donc que ce dernier soit transformé en azurite avant de procéder à une nouvelle addition de sel de cuivre, et l'on a soin que la liqueur reste toujours nettement alcaline.

Le sel double CuNa²(CO³)². 3H²O, soumis en présence d'un peu d'eau à l'action de CO² sous une pression de 40atm, fournit, en quelques jours, un mélange d'azurite et de NaHCO³, sans qu'il soit nécessaire d'ajouter d'amorce au mélange. On a constaté que le sel hydraté pouvait être facilement transformé en sel anhydre cristallisé CuNa²(CO³)² d'un beau bleu de cobalt, et que Debray a déjà obtenu en faible quantité en chauffant en tube scellé un mélange d'azurite ou de malachite et de NaHCO³, à 180°. Il suffit de maintenir à 100°, au bain-marie, une solution très concentrée de Na²CO³ + NaHCO³, sursaturée du sel hydraté. Des essais effectués pour transformer ce sel anhydre en azurite ont échoué; si on le soumet à l'action de l'eau, à froid, en présence de CO², il se décompose en fournissant de la malachite hydratée.

Équilibre: malachite + CO<sup>2</sup> = azurite + H<sup>2</sup>O. — Il semble qu'on puisse envisager cette équation comme réaction réversible, car les minéralogistes admettent que l'azurite se transforme en malachite, et nous venons de voir que la réaction inverse a lieu facilement. Un mélange d'azurite, de malachite et d'eau, maintenu dans le vide à température ordinaire, n'a pas

jusqu'ici montré de signes de décomposition, bien que le système ait été observé depuis 3 mois; mais il ne faut pas se hâter de le considérer comme stable, car il se peut que la décomposition s'arrête à partir d'une pression de CO<sup>2</sup> inférieure à r<sup>mm</sup> de mercure et non mesurable dans les conditions actuelles d'expérimentation, ou bien encore l'altération de l'azurite n'a-t-elle lieu qu'avec une extrême lenteur. La réaction inverse est plus facile à étudier.

Un mélange à parties égales de malachite et d'azurite, a été mis dans un petit appareil muni d'un tube barométrique, en présence d'eau saturée de CO<sup>2</sup> dans une atmosphère de ce même gaz. Le mercure a commencé aussitôt à monter dans le tube par suite de l'absorption rapide du CO<sup>2</sup>. On observait, dès le premier jour, un abaissement de pression de 100mm; l'absorption se continue de plus en plus lentement par suite de la raréfaction du gaz et, actuellement, après 150 jours, la pression du CO<sup>2</sup> est d'environ 140mm et l'abaissement fut de 20mm pendant le dernier mois.

Il est probable qu'il faudra attendre des années avant que l'équilibre soit atteint, et s'il est vrai que des échantillons d'azurite mêlée de malachite ont été en quelques dizaines d'années envahis par cette dernière, il y aurait lieu de penser que la pression d'acide carbonique sous laquelle l'azurite peut encore se dissocier est plus forte que celle qu'il exerce dans l'atmosphère. On s'expliquerait alors facilement la formation d'azurite par l'action d'eaux alcalino-gazeuses sur les minerais de cuivre, et sa transformation en malachite lorsque la pression de l'acide carbonique devient insuffisante pour en enrayer la dissociation.

CHIMIE MINÉRALE. — Sur les chaleurs de formation et sur quelques autres propriétés des protosulfures alcalins. Note de MM. E. Rengade et N. Costeanu, présentée par M. H. Le Chatelier.

Nous avons déjà indiqué (') qu'en faisant réagir dans le vide la vapeur de soufre sur les métaux alcalins, et distillant ensuite l'excès de métal, on pouvait obtenir à l'état de pureté parfaite les protosulfures anhydres. Nous donnons aujourd'hui quelques propriétés de ces composés. Nous n'avons malheureusement pu préparer des quantités de sulfure de cæsium suffisantes pour étudier ce corps d'aussi près que ceux de sodium, potassium et rubidium. Nous avons cependant pu vérifier que sa formule est bien Cs<sup>2</sup>S.

<sup>(1)</sup> E. RENGADE et N. COSTEANU, Comptes rendus, t. 156, 1913, p. 791.

M. Wallerant a bien voulu examiner nos échantillons au microscope polarisant. Le sulfure de rubidium forme des octaèdres réguliers très nets; le sulfure de potassium, déjà sensiblement moins soluble dans le métal, donne des cristaux beaucoup plus petits, mais de forme analogue. Quant au sulfure de cæsium, le plus soluble de tous, on l'obtient en aiguilles incolores atteignant 1<sup>cm</sup> de long, qui s'éteignent entre les nicols suivant la longueur et présentent une biréfringence notable dans le bleu tout en étant sensiblement isotropes dans le rouge. Il n'y a donc pas isomorphisme entre les trois sulfures, contrairement à ce qui se passe pour les protoxydes anhydres correspondants, qui sont tous trois cubiques.

Nous avons déterminé les densités des sulfures de sodium, de potassium et de rubidium par la méthode des liquides lourds, en ouvrant sous du xylène la pointe de l'ampoule où ils avaient été préparés et diluant ensuite avec de l'iodure de méthylène. On évite ainsi complètement l'action de l'air, et les résultats obtenus avec différents échantillons présentent une concordance remarquable : ce procédé nous paraît pouvoir être employé avantageusement dans tous les cas de corps en poudre ou menus fragments, pour éviter l'influence de l'air occlus. Nous avons ainsi trouvé comme densité absolue à la température du laboratoire :

$$Na^2S: 1,856$$
;  $K^2S: 1,805$ ;  $Rb^2S: 2,912$ .

Enfin nous avons déterminé les chaleurs de formation de ces corps: ces mesures, il est vrai, avaient été effectuées pour les deux premiers en 1880 par M. Sabatier (¹), mais sur des sulfures impurs préparés par dessiccation des sulfures hydratés correspondants; aussi ce savant avait-il fait toutes ses réserves sur l'exactitude des nombres obtenus.

Les sulfures préparés par notre procédé se résolvent instantanément et sans résidu dans l'eau du calorimètre; il faut cependant prendre quelques précautions avec ceux de potassium et surtout de rubidium, car la réaction est très vive et peut donner lieu à des projections. Voici les chaleurs de dissolutions obtenues :

$$\begin{aligned} \text{Na}^2 \text{S}_{\text{sol.}} + \text{H}^2 \text{O} &= \text{Na}^2 \text{S}_{\text{diss.}} \dots &+ 15,5 \\ \text{K}^2 \text{S}_{\text{sol.}} + \text{H}^2 \text{O} &= \text{K}^2 \text{S}_{\text{diss.}} \dots &+ 22,7 \\ \text{Rb}^2 \text{S}_{\text{sol.}} + \text{H}^2 \text{O} &= \text{Rb}^2 \text{S}_{\text{diss.}} \dots &+ 24,6 \end{aligned}$$

Ces nombres croissent régulièrement avec le poids atomique, comme cela se produit pour les protoxydes correspondants.

<sup>(1)</sup> PAUL SABATIER, Thèse de Doctorat.

Pour passer aux chaleurs de formation, il suffit de connaître, outre la chaleur de formation de H<sup>2</sup>S dissous (9<sup>Gal</sup>, 2), les chaleurs de dissolution de chacun des métaux alcalins et les chaleurs de neutralisation des alcalis hydratés par H<sup>2</sup>S.

Or les chaleurs d'hydratation des métaux alcalins ont été déterminées par l'un de nous (1). Rappelons qu'on a :

$$Na^2 + 2H^2O = 2NaOH_{diss}...$$
  $+ 88, 2$   
 $K^2 + 2H^2O = 2KOH_{diss}...$   $+ 92, 8$   
 $Rb^2 + 2H^2O = 2RbOH_{diss}...$   $+ 94, 5$ 

Quant aux chaleurs de neutralisation des alcalis hydratés par H<sup>2</sup>S, Thomsen avait déjà trouvé 7<sup>Cal</sup>, 8 pour la potasse comme pour la soude.

Nous avons obtenu pour la rubidine le nombre sensiblement identique de 8<sup>Cal</sup>, o.

On calcule alors:

$$Na_{sol.}^2 + S_{sol.} = Na_s^2 S_{sol} + 89.7$$
  
 $K_{sol.}^2 + S_{sol.} = K_s^2 S_{sol} + 87.1$   
 $Rb_{sol.}^2 + S_{sol.} = Rb_s^2 S_{sol} + 87.1$ 

Les chaleurs de formation décroissent donc avec le poids atomique; ce qui est tout à fait régulier. L'égalité des deux chaleurs de formation pour K<sup>2</sup>S et Rb<sup>2</sup>S est évidemment fortuite et dépasse d'ailleurs la précision des expériences, car les nombres que nous avons donnés tout d'abord pour les chaleurs de dissolution sont les moyennes de plusieurs expériences et nous ne les pensons pas approchés à plus de o<sup>Cal</sup>, 5. Tout ce qu'on peut dire, c'est que les chaleurs de formation de ces deux sulfures sont très voisines, ce qui est parfaitement conforme à ce qu'on sait des analogies des métaux alcalins. Il est à prévoir que la détermination de la chaleur de formation de Cs<sup>2</sup>S donnerait un nombre sensiblement identique.

CHIMIE ANALYTIQUE. — Sur la précipitation de l'alumine en présence de fluorures. Note de M<sup>lle</sup> H. Cavaignac, présentée par M. Henry Le Chatelier.

On a depuis longtemps signalé une erreur à laquelle expose l'emploi de l'acide fluorhydrique dans l'analyse des silicates. Ayant rencontré cette difficulté au cours d'une étude sur les argiles, je me suis proposé d'examiner

<sup>(1)</sup> E. Rengade, Ann. de Chim. et de Phys., 8° série, t. XXIV, 1908, p. 552.

de plus près l'importance des erreurs par défaut que peut entraîner, dans le dosage de l'alumine, la présence de petites quantités d'acide fluorhy-drique. Il arrive facilement que cet acide soit incomplètement éliminé, même après des chauffages répétés avec l'acide sulfurique; la précipitation par l'ammoniaque est alors incomplète, plus encore à chaud qu'à froid, contrairement à ce qui se passe dans les conditions ordinaires du dosage de l'alumine.

Pour ces expériences, on est parti d'une dissolution de fluorure double d'aluminium et d'ammonium préparée en ajoutant, à un poids connu d'une solution titrée d'acide fluorhydrique, un excès d'alumine, puis la quantité de fluorure d'ammonium nécessaire pour obtenir le sel double décrit par M. Baud (¹) Al²F6, 4NH⁴F, 3H²O. On a laissé les réactions s'achever pendant 24 heures et l'on a alors déterminé la solubilité du sel double aux deux températures de 11° et de 100°. On a, pour cela, filtré les liqueurs à ces températures, puis décomposé le fluorure par des évaporations successives avec l'acide sulfurique, et finalement précipité à l'ébullition l'alumine ar l'ammoniaque,

Voici les résultats rapportés à 100cm3 de solution :

Température.	Alumine pour 100.	Sel double pour 100
I I o	0,161	0,58
1000	0,248	0,893

Pour reconnaître dans quelle mesure ces dissolutions fluorhydriques sont incomplètement précipitées par l'ammoniaque, on les a additionnées, à leur température de préparation, de quantités variables d'ammoniaque et on les a filtrées à la même température. L'alumine restée en dissolution a été ensuite précipitée après élimination de l'acide fluorhydrique.

Le précipité partiel, obtenu par l'addition d'ammoniaque, n'est pas de l'alumine pure; il renferme de l'acide fluorhydrique, comme on le reconnaît par une attaque à l'acide sulfurique sous un verre de montre partiellement verni. On commet donc déjà une erreur en le considérant dans les analyses comme de l'alumine pure.

Voici les résultats relatifs à l'alumine restée en solution, rapportée à 100cm³ de solution. Les quantités d'ammoniaque indiquées représentent le nombre de centimètres cubes ajoutés en sus de la quantité strictement nécessaire pour la neutralisation au tournesol.

Temperatures.	Ammoniaque ajoutée.	Alumine initiale dans la liqueur.	Alumine restée en dissolution.
o II		. 0,161	0,026
100	. г,5	0,161 0,248 0,248	0,0022 0,218 0,143

<sup>(1)</sup> E. BAUD, Annales de Chimie et de Physique (Thèse), 8° série, 1, p. 60, 66 (1904).

C. R., 1914, 1er Semestre. (T. 158, No 13.)

La dissolution filtrée à chaud laisse déposer au refroidissement de l'oxy-fluorure, mais, par un nouveau chauffage, la liqueur redevient limpide, le sel basique se redissout complètement.

On voit donc qu'à l'ébullition la précipitation de l'alumine est tout à fait incomplète; les plus petites quantités d'acide fluorhydrique subsistant dans la liqueur retiennent en solution des quantités proportionnelles d'alumine et peuvent ainsi fausser complètement les analyses.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur les nitriles salicyliques. Note (¹) de MM. Gousin et Volmar, présentée par M. E. Jungfleisch.

Sous le nom de nitrile salicylique ou o-cyanophénol, on a décrit trois corps de propriétés nettement différentes :

1. Le véritable nitrile salicylique C<sup>6</sup>H<sup>4</sup> CN (2), fondant à 98°, et obtenu en partant de la salicylaldoxime.

2. Un composé fondant à 195°, prépare par Grimaux en déshydratant la salicylamide au moyen de l'anhydride phosphorique et considéré par certains auteurs comme un nitrile salicylique, isomère du précédent.

3. Un dérivé fondant à 300°, isolé par Limpricht, étudié depuis par Grimaux, et considéré par cet auteur comme un polynitrile salicylique.

Nous nous sommes proposé d'établir, d'une façon précise, la constitution de ces deux derniers corps.

I. Dérivé fondant à 195°. — Grimaux l'obtenait en déshydratant la salicylamide par l'anhydride phosphorique; nous avons constaté que le rendement était notablement amélioré, si l'on remplaçait la salicylamide par le salicylate d'ammonium.

Nous avons obtenu dans cette réaction des aiguilles blanc jaunâtre, fondant à 201°-202°, solubles dans l'alcool chaud et identiques au produit de Grimaux. L'ensemble des propriétés de ce corps, ainsi que les résultats de son analyse nous ont conduits à admettre que ce pseudo-nitrile salicy-lique n'était en réalité que de la disalicylamide

$$HO - C^6H^4 - CO$$
  
 $HO - C^6H^4 - CO$ 

avec laquelle nous avons pu d'ailleurs l'identifier.

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 23 mars 1914.

II. Dérivé fondant à 300°. — Nous avons préparé ce corps en modifiant légèrement la méthode indiquée par Limpricht et Grimaux.

30s de salicylamide ont été maintenus i heure à la température de 260°-270°; par refroidissement, il s'est formé une masse jaune, poreuse qui a été épuisée à l'alcool bouillant. Le résidu insoluble a été dissous à chaud dans une lessive de soude à 20 pour 100, et la liqueur alcaline, filtrée, a été neutralisée par l'acide chlorhydrique.

Le produit ainsi préparé est pur, mais amorphe; pour l'avoir cristallisé, nous l'avons dissous dans le phénol fondu; après filtration à chaud et refroidissement, la masse solidifiée a été épuisée à l'alcool, et le résidu s'est présenté sous la forme d'aiguilles microscopiques jaunes, fondant à 300°, au bloc Maquenne.

Grimaux, étant donné la stabilité et le point de fusion élevé à ce produit, dont la composition correspond à la formule brute C'H'ON, le considérait comme un polynitrile salicylique (C'H'ON)". Nous avons constaté nousmêmes que ce dérivé jaune pouvait être obtenu en maintenant quelque temps à 160° le nitrile salicylique fusible à 98°.

Plus tard, Einhorn et Schmiedlin, reprenant l'étude de ce polynitrile, déterminèrent son poids moléculaire par ébullioscopie dans le benzène; ils lui donnèrent la formule (C<sup>7</sup>N<sup>5</sup>ON)<sup>3</sup> et le considérèrent, sans d'ailleurs en donner aucune preuve, comme une trioxytriphényltriazine

$$(C^6H^4OH)^3 \equiv C^3N^3$$
.

Nous avons cherché à déterminer, par voie chimique, la constitution de ce polynitrile, en lui appliquant la méthode de Radziszewski.

Cet auteur a montré que la triphényltriazine on cyaphénine, obtenue elle-même par condensation du nitrile benzoïque, traitée par l'hydrogène naissant, perd un atome d'azote sous forme d'ammoniac et se transforme en triphénylglyoxaline ou lophine. Si le produit de Limpricht est bien un trinitrile salicylique, il doit nous donner la réaction:

15<sup>g</sup> de polynitrile ont été dissous dans de la potasse en solution diluée, et le mélange, additionné de zinc en planure, a été chauffé 2 heures au bainmarie; il s'est produit un dégagement net d'ammoniac. Après filtration et

addition d'un excès d'acide chlorhydrique, il s'est déposé un précipité qui a été purifié par redissolution dans l'eau bouillante et décoloration au moyen du noir animal; et par refroidissement, il s'est déposé une substance amorphe, blanche, très peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool, et non dans les autres dissolvants organiques.

Ses solutions aqueuses présentent toutes les propriétés des émulsions colloïdales; elles moussent abondamment par agitation et précipitent par addition de la moindre trace d'acide chlorhydrique ou de chlorure de sodium.

Les analyses nous ont montré que ce produit correspond à la formule brute C<sup>2</sup> H<sup>16</sup>O<sup>3</sup>N<sup>2</sup>. HCl + H<sup>2</sup>O; c'est un chlorhydrate de trioxy-triphényl-glyoxaline hydraté.

Il donne en effet toutes les réactions des glyoxalines, et précipite par les

réactifs généraux des alcaloïdes.

Le chlorhydrate anhydre et cristallisé. a pu être obtenu en précipitant par l'éther une solution de chlorhydrate amorphe dans l'alcool absolu; il s'est déposé de petits prismes incolores auxquels l'analyse a assigné la formule C<sup>2</sup> H<sup>16</sup> O<sup>3</sup> N<sup>2</sup>. HCl.

La trioxytriphénylglyoxaline a été obtenue en saturant de gaz carbonique une solution alcaline de chlorhydrate; il s'est déposé une poudre blanche, très altérable à l'air et à la lumière. Chauffée au bloc Maquenne, elle commence à fondre à 207°-208° et se décompose presque aussitôt. Elle est très soluble dans l'alcool, moins dans l'éther, le benzène, etc., et se combine avec les alcalis et les acides forts.

Les analyses nous ont montré que ce produit est exempt de chlore ct que sa composition peut être représentée par la formule C<sup>21</sup> H<sup>16</sup> O<sup>3</sup> N<sup>2</sup>.

Nous avons préparé son chloroplatinate qui se présente sous la forme d'aiguilles blanc jaunâtre, très altérables, et son picrate qui cristallise en belles aiguilles jaunes, fondant à 226°-227°.

En résumé, dans ce travail, nous avons montré que le corps décrit comme un nitrile salicylique, fondant à 200°, devait être rayé de la littérature, étant identique à la disalicylamide, et que le polynitrile de Grimaux est en réalité une trioxytriphényltriazine que nous avons pu transformer en une trioxytriphénylglyoxaline encore inconnue, et dont nous avons décrit quelques dérivés.

MINÉRALOGIE. — Sur la structure primitive des dolomies pyrénéennes.

Note de M. Michel Longchambon, présentée par M. A. Lacroix.

Les dolomies jurassiques de la série nord-pyrénéenne normale, je veux dire en l'absence de tout métamorphisme, sont, à l'ordinaire, des roches noires, fétides, à texture cristalline.

L'examen microscopique, en plaques minces, m'a révélé des structures assez variées qu'on peut grouper autour d'un certain nombre de types :

- 1° Dans les Pyrénées-Orientales et une partie de l'Ariège, les dolomies ont, en général, une structure microcristalline: les rhomboèdres de dolomite ont des dimensions ne dépassant guère o<sup>mm</sup>, 1. Les plages cristallines bien délimitées donnent l'impression d'une roche grenue, formée de grains de dolomite bien calibrés. On n'y reconnaît aucune trace de fossiles ou de structure primitive, antérieure à la cristallisation.
- 2° A partir de Saint-Girons et déjà un peu à l'est de cette ville, les dolomies présentent d'une façon constante, dans les préparations étudiées, une structure oolithique, parfaitement nette en lumière naturelle.

Les oolithes ont une taille assez uniforme dans un même banc; les plus petites ont un peu moins de omm, I, les plus grosses atteignent omm, 5. Parfois, leur structure est bien conservée; elles montrent alors de fines couches concentriques, formées de zones alternativement claires et sombres. Entre les nicols croisés, la roche se montre constituée par de grandes plages cristallines de 1mm et davantage, englobant un nombre parfois considérable d'oolithes. Le pourtour des plages cristallines passe indifféremment au travers des oolithes ou du ciment. Les individus de dolomite sont mal définis, ils s'enchevêtrent à la façon des plages de quartz d'un granite.

Ainsi, la roche a été d'abord un sédiment carbonaté oolithique et pulvérulent. c'est-à-dire que des oolithes se déposaient au milieu d'un ciment général de même substance. Ce sédiment oolithique était-il d'abord calcaire et la dolomitisation date-t-elle de la cristallisation? Cela me paraît bien improbable. La dolomitisation d'un calcaire implique l'arrivée de magnésie sous forme dissoute (chlorure, sulfate, etc.) et, pour chaque molécule introduite, le départ d'une molécule de chaux sous une forme analogue. En outre, une telle substitution nécessite une diminution de volume de 12,30 pour 100. c'est-à-dire une contraction importante. Or, la structure des oolithes est nettement conservée, la roche est homogéne et compacte. Tout cela est peu compatible avec des transformations chimiques et physiques profondes; aussi, je crois volontiers qu'on est en présence d'un sédiment primitivement oolithique et magnésien, qui a dù prendre, fort peu de temps après son dépôt, l'état cristallin sous lequel nous le trouvons.

3º Sur les feuilles de Tarbes et de Mauléon apparaissent de nouvelles

structures. Certaines couches sont constituées par de grosses oolithes ou plutôt des oolithoïdes de 2<sup>mm</sup> à 3<sup>mm</sup>; ces oolithoïdes sont calcaires et pulvérulents; souvent on aperçoit nettement que ce sont de petits fragments roulés d'un calcaire oolithique remanié.

Le ciment général est constitué par des rhomboèdres de dolomite, dont les plages empiètent légèrement sur le contour des oolithoïdes, ce qui suffit à démontrer que la cristallisation du ciment est postérieure à son dépôt. Ces couches alternent avec des dolomies du deuxième type, et c'est une raison de plus de croire que la dolomie est contemporaine de la sédimentation, car il est difficile de concevoir qu'une dolomitisation ultérieure ait pu ménager ainsi ces oolithes calcaires, dans des couches privilégiées. Fréquemment, dans cet ensemble, on trouve des horizons riches en traces organiques: fragments d'Échinodermes et nombreuses coquilles de Nérinées.

4º Sur la feuille de Mauléon, les bancs détritiques argileux deviennent nombreux dans les étages de la dolomie et, à partir de la vallée du Saison, on ne rencontre plus, au-dessus du Lias calcaire, qu'un vaste complexe schisteux et marneux représentant le reste du Lias et le Jurassique.

La connaissance de ces structures précise un peu les conditions encore obscures du dépôt de ces dolomies. J'imagine que, sur l'emplacement du géosynclinal nord-pyrénéen, les conditions physiques et chimiques des mers bajociennes et bathoniennes étaient telles que le seul carbonate solide, susceptible de rester stable en présence des sels marins dissous, était la combinaison CO<sup>3</sup>Ca-CO<sup>3</sup>Mg. Dans les Pyrénées orientales et ariégeoises (en partie), il se précipitait de la dolomie, peut-être cristalline dès sa formation, ou le devenant très rapidement. A partir de Saint-Girons, de fines concrétions oolithiques prenaient naissance ou étaient entraînées dans le géosynclinal, et, soit qu'elles aient été originellement magnésiennes, soit qu'elles le soient devenues au cours de leur descente dans les fonds marins, c'était un sédiment dolomitique qui se formait. Il ressemblait à la plupart de nos calcaires oolithiques; mais, parce qu'il avait la composition d'une dolomie, il a pris la structure cristalline et, comme le sédiment était chimiquement homogène, les plages cristallines n'ont pas été influencées dans leur développement par la structure oolithique. Il arrive fréquemment que les deux moitiés d'une même oolithe appartiennent à deux rhomboedres voisins.

Dans les Hautes et les Basses-Pyrénées, le géosynclinal recevait des oolithes calcaires ou même parfois de menus fragments roulés d'un calcaire oolithique qui devait se former dans le voisinage. Oolithes et oolithoïdes se déposaient en même temps qu'un carbonate dolomitique qui formait le ciment où nous les retrouvons intacts. Ce n'était déjà plus la mer à sédimentation surtout chimique; il y avait des apports détritiques, et ce régime nous amène à la vallée du Saison où le géosynclinal, plus profond, ne recevait plus que des sédiments vaseux : marnes et argiles.

Il importe de remarquer que l'aire de répartition des dolomies pyrénéennes jurassiques se confond presque avec celle des dolomies du Dévonien inférieur. Il y a la une récurrence de sédimentation très remarquable.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — Étude des échanges gazeux et de la variation des sucres et glucosides au cours de la formation des pigments anthocyaniques dans les fleurs de Cobœa scandens. Note de M. Edmond Rosé, présentée par M. Gaston Bonnier.

Dans cette étude, nous avons considéré la corolle de la fleur de Cobœa scandens à quatre stades de son développement : 1° fleur verte en bouton; 2° fleur verdâtre épanouie; 3° fleur rosée au début de sa pigmentation; 4° fleur violette pigmentée. Nos expériences ont porté, en même temps que sur la variété à fleurs colorées, sur la variété à fleurs blanches à des stades comparables.

I. Échanges gazeux. — L'étude des échanges gazeux à l'obscurité (respiration) faite dans tous les cas par la méthode de l'atmosphère confinée a montré que :

1° Dans les corolles de la variété colorée aussi bien que dans celles de la variété blanche, l'intensité de la respiration présente un maximum chez la fleur en bouton et décroît ensuite progressivement au cours du développement de ces organes.

Dans les corolles des deux variétés, le rapport de l'anhydride carbonique dégagé à l'oxygène absorbé reste constant pendant tout le développement de la corolle; le quotient respiratoire  $\frac{GO^2}{O^2}$  ne varie, en effet, qu'entre 0,96 et 0,99.

L'étude des échanges gazeux à la lumière (résultante de l'assimilation et

de la respiration) a montre que :

1º Les échanges chlorophylliens sont plus intenses que les échanges respiratoires pendant la plus grande partie du développement de la corolle;

la différence décroît progressivement depuis le début de ce développement jusqu'à la fin; à ce moment, il y a à peu près équilibre entre les échanges chlorophylliens et les échanges respiratoires;

2° L'intensité de l'assimilation séparée de la respiration décroît du début à la fin du développement en même temps d'ailleurs que diminue la teneur des corolles en chlorophylle;

3° L'étude du quotient d'assimilation met en évidence à tous les stades du développement une quantité considérable d'oxygène fixé.

Cette fixation d'oxygène a lieu aussi bien chez les corolles de la variété colorée que chez celles de la variété blanche; toutefois, elle est un peu plus grande chez les premières et devient particulièrement plus active aux stades qui précèdent la pigmentation chez la fleur de la variété colorée.

Notons enfin qu'au cours des expériences, les corolles non pigmentées de la variété colorée ne se colorent pas lorsqu'elles sont maintenues à l'obscurité pour l'étude des échanges gazeux nocturnes, elles se colorent au contraire lorsqu'elles sont maintenues à la lumière dans les expériences relatives à l'étude des échanges gazeux diurnes.

Le phénomène de la pigmentation paraît donc être sous la dépendance de l'intensité lumineuse; si la corolle de la fleur maintenue à l'obscurité n'est pas le siège de fortes oxydations, ces fortes oxydations se produisent sous l'influence de l'intensité lumineuse.

Ces résultats sont analogues à ceux obtenus par Raoul Combes (¹) dans ses recherches sur le rougissement des feuilles. Nos conclusions sont, pour la fleur, les mêmes que celles de cet auteur pour les feuilles : « Quand les pigments anthocyaniques se forment, de l'oxygène est retenu par les organes en voie de rougissement; il y a donc à ce moment augmentation de l'activité des phénomènes d'oxydation dans ces organes. »

II. Variation de la proportion des sucres et des glucosides. — Il y a une relation entre la production de l'anthocyane et l'accumulation des sucres dans les tissus végétaux. Raoul Combes (²) a montré qu'il existe, dans les feuilles rouges d'un végétal, des quantités de sucres et de glucosides plus considérables que dans les feuilles vertes du même individu. Nous avons

<sup>(1)</sup> RAOUL COMBES, Du rôle de l'oxygène dans la formation et la destruction des pigments anthocyaniques chez les végétaux (Comptes rendus, 9 mai 1910).

<sup>(2)</sup> RAOUL COMBES, Rapports entre les composés hydrocarbonés et la formation de l'anthocyane (Ann. des Sciences naturelles, 9° série, 1909).

recherché si le phénomène ainsi constaté dans le rougissement des feuilles se produit aussi lors de la pigmentation des fleurs.

Les analyses ont porté sur les fleurs de Cobœa scandens réduites à leur corolle. Nous avons employé pour l'extraction des sucres une partie de la technique qu'a indiquée Raoul Combes dans son Mémoire précité. Les corolles desséchées et réduites en poudre ont été épuisées par l'alcool. Le liquide alcoolique a été ramené à un faible volume par distillation dans le vide. Une première moitié de ce résidu, hydrolisée par l'invertine, puis soumise à l'analyse, a permis de déterminer la proportion des sucres réducteurs et non réducteurs.

Une seconde moitié, hydrolysée par SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> à l'autoclave à 120°, a donné une quantité de sucre réducteur représentant l'ensemble des sucres totaux et de ce que nous considérons comme glucosides. Par différence on obtient la proportion de sucres attribuable à ces derniers corps.

Le dosage des matières sucrées a été effectué par la méthode de Gabriel Bertrand et les résultats obtenus sont les suivants :

	Sucres t Pour 1			glucosides. 100 de
	poids frais.	poids sec.	poids frais.	poids sec.
Stade 1	0,862	7,619	o	o
» 2	0,996	10,056	0	o
» 3	2,790	28,88o	o	o
» 4	1,298	14,104	og,239	2g,613

Ces résultats nous montrent :

1º Que la proportion des sucres augmentent dans les corolles de Cobœa scandens du stade 1 (fleur en bouton) au stade 3 (fleur rosée en pigmentation) pour diminuer au stade 4 (fleur pigmentée).

2º Qu'aux trois stades où la fleur est dépourvue de coloration violette (stades 1, 2 et 3), il n'existe pas de glucosides; ces composés n'apparaissent qu'au stade 4, pendant la pigmentation de la fleur.

Conclusions. — Nous pourrons donc conclure dans le même sens que Raoul Combes, dans ses recherches sur les rapports existants entre les matières hydrocarbonées des feuilles et la formation de l'anthocyane dans ces mêmes feuilles; Raoul Combes dit : « Puisque la formation de l'anthocyane, composé de nature glucosidique, est corrélative d'une augmentation des glucosides totaux, il paraît logique de supposer que cette substance ne se forme pas aux dépens de glucosides préexistants, mais qu'elle se constitue

plutôt de toutes pièces; c'est à sa formation que doit être rapportée, au moins en partie, l'augmentation qui se produit dans l'ensemble des glucosides. »

Nous dirons à notre tour: Puisque la formation de l'anthocyane, composé de nature glucosidique, est corrélative d'une apparition de glucosides dans la fleur, on doit admettre que l'anthocyane ne se forme pas aux dépens de glucosides préexistants, mais qu'elle se constitue de toutes pièces et que c'est à sa formation qu'est due la quantité totale des glucosides qui existent dans la fleur.

La formation de l'anthocyane, corrélative de l'apparition des glucosides, est précédée d'une accumulation des sucres et accompagnée d'une diminution de ces mêmes sucres. La pigmentation paraît donc bien devoir être sous la dépendance des matières hydrocarbonées.

Enfin, rappelant les résultats des échanges gazeux à la lumière et à l'obscurité, nous ajouterons aux phénomènes constatés lors de la formation de l'anthocyane, une fixation importante d'oxygène par les tissus lorsque les fleurs sont exposées à la lumière.

PHYSIOLOGIE. — Dosages comparatifs de l'oxygène et de l'acide carbonique des sangs artériel et veineux à Paris, à Chamonix et au mont Blanc. Note (') de MM. RAOUL BAYEUX et PAUL CHEVALLIER, présentée par M. E. Roux.

Pour établir l'action des hautes altitudes sur la quantité de l'oxygène et de l'acide carbonique contenue dans le sang des animaux, nous avons fait, en 1913, les recherches qui font l'objet de la présente Note. Les dépenses occasionnées par ce travail ont été assumées par la Société des Observatoires du mont Blanc. Ces expériences, commencées à Paris dans le laboratoire du professeur Roger, à la Faculté de Médecine, ont été continuées à Chamonix dans le laboratoire édifié par M. Vallot, puis, au mont Blanc, dans l'Observatoire des Bosses.

Les recherches faites à Paris ont duré 2 mois; à Chamonix, elles ont duré 1 mois; aux Bosses, 9 jours.

Les sujets de ces expériences ont été nous-mêmes et des lapins, lesquels, pour Chamonix et pour le mont Blanc, provenaient de la vallée de

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 16 mars 1914.

Sallanches. Ces derniers pesaient plus que les lapins parisiens; de plus, à Paris, ils vivaient dans un local peu aéré et peu éclairé; ceux de Chamonix étaient au grand air comme aux Bosses. Leur nourriture, à Paris comme à Chamonix, se composait de verdure et de son; aux Bosses, ils mangeaient de l'avoine et des carottes.

Pour doser les gaz du sang, nous avons employé l'appareil de Haldane et Barcroft qui dégage l'oxygène au moyen du ferricyanure de potassium et l'acide carbonique au moyen de l'acide tartrique. Malgré quelques causes possibles d'erreur, cet appareil donne des résultats comparables suffisamment précis. Il permet d'opérer sur un volume de sang de 1<sup>cm²</sup>.

Pour les dosages faits sur nous-mêmes, nous avons prélevé le sang dans une veine du pli du coude. Pour ceux effectués sur les lapins, nous avons étudié simultanément le sang des artères et celui des veines, afin d'établir des comparaisons entre leur teneur en gaz.

Les Tableaux ci-après donnent les résultats que nous avons obtenus dans ces différentes manipulations : les chiffres indiquent le pourcentage des deux gaz par rapport à 100° de sang.

Les effets de la haute altitude ont été un peu différents sur chacun de nous : le premier (R. Bayeux), sans avoir eu le mal de montagne, présentait de la cyanose, de l'arythmie respiratoire et des troubles intestinaux; le second (P. Chevallier) a souffert du mal de montagne pendant les deux premiers jours (céphalée, inappétence et état nauséeux sans vomissements).

D'abord en ce qui concerne les premières expériences que nous avons effectuées sur des lapins et sur nous-mêmes, expériences que nous poursuivons actuellement encore à Paris, pour les compléter l'été prochain à Chamonix et au mont Blanc, et dont nous donnerons ultérieurement les chiffres, elles nous permettent, dès à présent, de déclarer que, aussi bien pour le sang veineux que pour le sang artériel, l'oxygène et l'acide carbonique subissent, aux différentes altitudes de ces trois stations, les variations suivantes: l'oxygène est en plus grande quantité dans le sang prélevé à Chamonix que dans celui recueilli à Paris; il varie peu entre Chamonix et le mont Blanc. Quant à l'acide carbonique, il augmente également de Paris à Chamonix, mais il continue à augmenter, et dans des proportions notables, entre Chamonix et le mont Blanc.

D'autre part, les dosages que nous avons faits sur des lapins à Chamonix et au mont Blanc (ces lapins étant de même origine) nous ont donné les chiffres suivants:

TABLEAU I.

Lapins de Sallanches, dosés seulement au mont Blanc.

Lapin	ıs	т.	w.	М.	L.	I.	N.	, <b>V.</b>	s.
(	$\begin{array}{c} O^2 \dots \\ CO^2 \dots \end{array}$	8,ι	8,3	16,0	22,3	18,5	10,8	13,6	14,7
Arlère.	CO2	81,0	21,0	54,0	34,2	48,5	71,0	46,0	61,0
Veine	$O_2 \dots$	6, ı	5,6	16,9	13,5	g,5	8,0	11,5	6,5
	CO2	94,0	38,5	56,7	78,o	65,0	94,8	53,0	74,8

TABLEAU II.

Lapins dosés à Chamonix, puis au mont Blanc.

		Chamonix.				Mont Blanc.			
Lapin	ıs	P.	х.	Z.	R.	P.	X,	Z.	R.
Artère. $\left\{ \begin{array}{l} O^2 \dots \\ CO^2 \dots \end{array} \right.$	( O <sup>2</sup>	15,0	13,0	n	11,0	14,5	. »	12,8	15,0
	CO2	39,4	39;3	34,3	53,o	65,0	Ü	- 41,0	74,8
***	O <sup>2</sup>	13, г	11,8	»	9,0	»	9,4	10,8	13, t
Veine	O <sup>2</sup>	42,7	54,o	40,0	57,7	- <b>»</b>	79,7	68,τ	91,2

Du reste, en faisant les moyennes de ces divers résultats, nous obtenons des chiffres qui nous permettent de formuler des conclusions générales.

TABLEAU III.

Lapins saignés seulement au mont Blanc.

Art	ères.	Vei	nes.
$O^2$ .	CO <sup>2</sup> .	$O^2$ .	CO2.
14,03	52,08	9,70	69,35

TABLEAU IV.

Lapins saignés à Chamonix, puis au mont Blanc.

Chamonix.				Mont Blanc.					
Artères. Veines.			Artè	eres.	Veines.				
O <sup>2</sup> .	GO <sup>2</sup> .	$O^2$ .	CO <sup>2</sup> .	$\overline{\mathrm{O}^2}$ .	CO <sup>2</sup> .	$O^2$ .	CO2.		
13,0	41,5	11,3	48,6	14,1	60,26	11,1	79,66		

De ces divers résultats nous pensons pouvoir tirer les conclusions suivantes:

- 1º La haute altitude détermine une variation de la teneur du sang en oxygène et en acide carbonique.
- 2º L'augmentation de l'acide carbonique, dans ces conditions, est plus notable que celle de l'oxygène.
- 3° D'après les dosages spéciaux faits sur l'un de nous en état de mal de montagne, le mal de montagne ne paraît pas modifier notablement la quantité d'acide carbonique, mais cet état morbide s'accompagne d'une forte diminution de l'oxygène du sang veineux.

Déjà, au cours d'une ascension en ballon, MM. Tissot et Hallion avaient vu, chez le chien, que les quantités d'oxygène et d'acide carbonique augmentent avec l'altitude (*Comptes rendus*, 9 décembre 1901). Nos expériences de haute montagne concordent avec celles de ces savants.

PHYSIOTHÉRAPIE. — Sur la variation des dépenses énergétiques de l'homme pendant le cycle nycthéméral. Note (¹) de M. J. Bergonié, présentée par M. d'Arsonval.

Les questions d'alimentation rationnelle préoccupent physiologistes, hygiénistes et médecins, tant civils que militaires; la répartition scientifique des repas dans le cycle nycthéméral est l'un des côtés de la question qui paraît avoir été laissé dans l'ombre, tant au point de vue théorique qu'au point de vue expérimental. Elle me paraît avoir été négligée à tort dans l'étiologie des maladies de la nutrition.

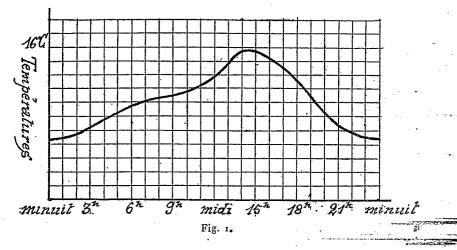
Rationnellement, les disponibilités d'énergie à chaque heure du cycle devraient être commandées par la variation des besoins prochains; or la courbe de ces variations n'a pas encore été déterminée.

Si l'on prend un sujet dont le genre de vie est connu et régulier, à la ration d'entretien depuis longtemps; si l'on s'assure qu'il retrouve exactement le même poids aux mêmes heures, ce qui a été fait; si l'on prend quelques précautions pour que, à ces mêmes heures, ce sujet ait la même composition corporelle, ou à peu près, on peut, en s'appuyant sur les données acquises, essayer de tracer cette courbe des besoins d'énergie du sujet à chaque heure, comme on a tracé la courbe des besoins d'énergie électrique d'un réseau ou d'un secteur de ville, en comptant en ordonnées les dépenses énergétiques et en abscisses les heures.

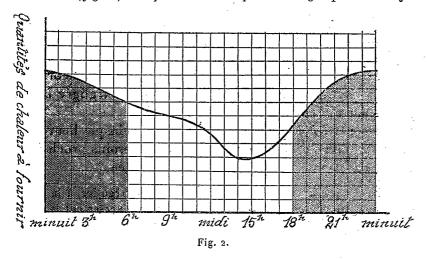
Pour cela, on sait que 80 pour 100 de l'énergie est dissipée sous la forme chaleur (d'Arsonval, Richet, Rubner, Bergonié et Sigalas, Maurel, etc.), et que, d'autre

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 23 mars 1914.

part, l'influence prépondérante sur cette dissipation est la variation de température du milieu extérieur. Donc, si l'on trace la courbe de la variation nycthémérale de la température par un jour moyen (fig. 1) et qu'on prenne l'inverse de ces variations,

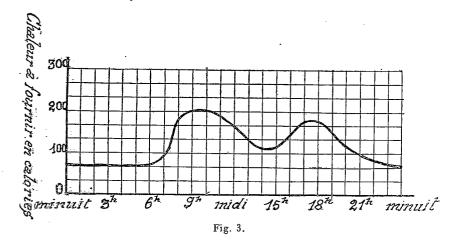


c'est-à-dire l'image de cette courbe vue dans un miroir plan convenablement placé, on aura la courbe (fig. 2) de répartition des dépenses énergétiques d'un sujet soumis



ce jour-là au milieu extérieur, toute influence de l'habitation, du repos, etc. étant, pour le moment, laissée de côté. (A remarquer les surfaces ombrées du graphique, qui indiquent et mesurent l'utile charité des asiles de nuit, l'excès de dépenses des noctambules, du soldat couchant sur ses positions, etc.)

Mais pour l'homme civilisé moderne, de situation sociale moyenne, il faut supprimer à peu près complètement cette énorme dépense d'énergie (partie ombrée du graphique). Il y a donc une correction importante à apporter à la courbe en ces parties-là. Ce maximum doit être remplacé par un minimum fort bas, car il n'y a, entre 22h et 6h, qu'un repos complet, repos grand économiseur d'énergie mécanique et d'énergie calorifique, économie encore augmentée par cet excellent vêtement qu'est le lit, vêtement dont le coefficient de protection (1) est supérieur à celui de tous les autres (Boucherd). Voici cette courbe (fig. 3) corrigée. On y voit que, à partir de 0h,



la dépense d'énergie est minima et réduite à la dépense de fond, puis elle s'accroît brusquement au lever, s'augmente encore par la toilette, la sortie, l'activité au dehors. Puis l'élévation de la température du milieu extérieur oblige la courbe à redescendre, à passer par un deuxième minimum vers 15<sup>h</sup>, à remonter ensuite et à retrouver le premier minimum vers 21<sup>h</sup>, heure où l'habitation et le lit portent au maximum le repos et la protection.

Ceci n'est qu'un essai, un cas particulier: chacun de nous a une courbe de dépenses énergétiques qui caractérise son genre de vie, courbe qui peut se modifier avec les jours, les saisons, le vêtement, etc.; les courbes de deux sujets peuvent avoir même forme, sans avoir même surface (ration alimentaire), et réciproquement. On saisit l'importance de la détermination de cette courbe pour l'hygiène générale d'un sujet; nous l'avons utilisée au point de vue de la répartition de sa ration alimentaire ou la détermination des heures rationnelles de ses repas.

<sup>(1)</sup> Bergonie, Essai de détermination expérimentale du vêtement rationnel (Comptes rendus, 1904, 1er semestre, p. 273).

MÉDECINE. — Transmission à l'homme et au singe du typhus exanthématique par les poux d'un malade atteint de fièvre récurrente et par des lentes et poux issus des précédents. Note de MM. Edm. Sergent, H. Foley, Ch. Vialatte, présentée par M. E. Roux.

On sait les relations de coexistence, signalées par tous les classiques, entre les épidémies de fièvre récurrente et celles de typhus exanthématique.

En essayant cet hiver, en Algérie, de préciser le mécanisme de la transmission de la fièvre récurrente par les poux, démontrée par nous en 1908-1909 (¹), nous avons fait des expériences d'homme à homme, sur nousmêmes et sur des volontaires. Nous avons été surpris, en nous servant, pour ces essais, de poux du corps ou de lentes recueillis sur un spirillaire, de voir apparaître chez plusieurs des individus en expérience une maladie que la clinique et l'expérimentation nous permettent d'identifier avec le typhus exanthématique. Nous avons ensuite transmis, également par les poux, cette maladie à des singes.

Nous avons ainsi confirmé la démonstration faite par Ch. Nicolle, C. Comte et E. Conseil (2) de la transmission du typhus exanthématique par les poux, et ajouté à leur découverte la notion nouvelle de l'infection héréditaire du pou par ce virus.

Les poux et les lentes de nos expériences ont été prélevés dans les vêtements du malade VI, rigoureusement isolé. 11 jours après la fin du premier accès de fièvre récurrente d'allure classique, ayant duré 6 jours, avec présence de très nombreux spirilles dans le sang périphérique. Les poux adultes de ce lot étaient infectés de spirilles dans une forte proportion.

Dans les quatre cas de typhus exanthématique que nous avons observés chez l'homme, le tableau clinique et la marche de la température ont été presque identiques. Pas de parasites visibles dans le sang. La durée de la maladie a été de 13 à 15 jours.

I. Transmission d'homme à homme. - A partir du 11 décembre, 200 poux environ,

<sup>(1)</sup> Ed. Sergent et H. Foley, Ann. Inst. Pasteur, t. XXIV, mai 1910, p. 337, et Bull. Soc. Path. exot., t. I, no 3, 1908.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 6 septembre 1909; Ann. Inst. Pasteur, t. XXIV, nº 4, 25 avril 1910, p. 243-275, et t. XXV, 1911, p. 1 et 97.

prilavis la veille sur le malade VI et mis en élevage, font un repas quotidien sur le sujet X. Ce sujet est atteint de typhus exanthématique le 25 décembre.

- 2. Le nommé Y reçoit le 11 décembre, en inoculation sous-cutanée, le produit de broyage de 10 jeunes poux qui viennent d'être recueillis sur le malade VI. Le 19 décembre (8 jours d'incubation) il est atteint de typhus exanthématique.
- 3. 55 lentes, recueillies le 11 décembre sur le malade VI, sont aussitôt broyées dans un peu d'eau physiologique, et ce liquide est déposé sur la peau légèrement scarifiée (dans une étendue de 1<sup>cm²</sup>) du nommé Z. Le 16 décembre (5 jours d'incubation) Z est atteint de typhus exanthématique.
- 4. L'un de nous, qui a donné ses soins aux malades précédents, est atteint à son tour de typhus le 25 janvier.
- II. Transmission de l'homme au singe. 1. 60 poux du malade X de l'expérience I, 1, prélevés le 11 janvier, au sixième jour de sa convalescence, sont, après 3 jours de jeûne, le 14 janvier, broyés et inoculés dans le péritoine du singe Daphnis (M. cynomolgus). Après 4 jours d'incubation, fièvre qui dure 7 jours, avec abattement, tristesse, pâleur et amaigrissement. 2<sup>cm²</sup> de sang, prélevé dans le cœur du singe Daphnis au sixième jour de sa maladie, et inoculé dans le péritoine du singe Papaou (M. cynomolgus), lui donnent, après 7 jours d'incubation, une maladie fébrile (41°) qui dure 8 jours.
- 2. 60 poux du même lot sont inoculés, après broyage, sous la peau du singe Don José (*M. inuus*). Après 3 jours d'incubation survient une fièvre qui dure 10 jours. Mort le dix-neuvième jour. A l'autopsie, lésions congestives de la muqueuse intestinale, avec hémorragies ponctiformes, localisées au côlon transverse.

Un singe témoin, inoculé avec 210 poux neufs dans le périloine et sous la peau, n'a rien présenté.

Conclusions. — Ch. Nicolle et ses collaborateurs ont réussi dans quatre cas à donner le typhus exanthématique à des singes par piqures de poux infectés.

Ricketts et Wilder ont fourni de leur côté des preuves indirectes du rôle des poux.

Nos expériences en série apportent la preuve que :

- 1º La simple piqure de poux adultes peut donner à l'homme le typhus exanthématique;
- 2º Des poux pris sur un homme ainsi infecté transmettent à leur tour la maladie au singe par inoculation sous-cutanée ou intra-péritonéale. On peut réaliser le passage à un autre singe par inoculation de sang du singe ainsi infecté;
- 3° L'infection est héréditaire chez le pou : les lentes issues de poux infectés peuvent transmettre la maladie.

MICROBIOLOGIE PATHOGENIQUE. — De l'action des substances oxydantes sur les toxines in vivo. Note de M. MARCEL BELIN, transmise par M. A. Chauveau.

J'ai montré dans deux Notes antérieures (\*) quel rôle très important peuvent jouer les substances oxydantes dans l'évolution du tétanos, de la colibacillose, de la fièvre typhoïde et de la streptococcie. Continuant cette étude j'ai cherché à voir quelle influence elles pourraient avoir sur l'évolution du choléra des poules et de la tuberculose.

Cholèra des poules. — Les oxydants, qui paraissaient déjà avoir dans la streptococcie une action curative moins nette que dans la coli-bacillose, par exemple, sont ici complètement inefficaces. J'ai fait une quinzaine d'expériences, dans toutes les conditions possibles, sans jamais arriver même à prolonger la vie des animaux traités.

Il en a d'ailleurs été de même dans la pneumonie contagieuse du porc que j'ai fait traiter de cette façon.

Peut-être est-ce dû à ce fait que les pasteurella, agissant surtout par leurs endotoxines, pullulent tout d'abord, les substances oxydantes n'ayant aucune action sur cette multiplication, puis, au moment où ces microbes libèrent leurs endotoxines, elles sont en quantité telle dans les différents points de l'organisme que les oxydants sont impuissants à les détruire. C'est là une hypothèse que l'expérimentation permettra peut-être de vérifier.

Tuberculose. — Les oxydants ont dans cette affection une action spéciale et des plus intéressantes. Je vais relater brièvement une de mes expériences:

Trois lapins recoivent, par la voie veineuse, la même quantité de bacilles tuberculeux bovins; à deux d'entre eux j'injecte du chlorate de sodium sous la peau, à l'un deux fois par jour, à l'autre une fois seulement (8° par kilogramme, solution 4° par centimètre cube) et cela au moment où la courbe thermique commence à s'élever (6° jour); je constate alors que celle-ci redescend au lieu de continuer son mouvement ascensionnel comme celle du témoin et la température redevient normale pendant

<sup>(1)</sup> MARGEL BELIN, De l'action des substances oxydantes sur les toxines in vivo (Comptes rendus, t. 156, 21 avril 1913, p. 1260; t. 156, 16 juin 1913, p. 1848).

3-jours; puis l'ascension se fait brusquement et, tandis que la courbe du témoin s'abaisse lentement, celle du traité se maintient en plateau régulier; enfin, brusquement encore, la courbe s'abaisse presque en ligne droite et verticale, et la mort survient avant celle du témoin.

Quant à l'animal traité à l'aide d'une seule injection quotidienne, sa courbe présente des caractères à peu près semblables, mais moins accusés évidemment.

Les injections de substances oxydantes ont donc, au début de l'affection, une influence très favorable sur son évolution et cela vient à l'appui des résultats heureux enregistrés par quelques auteurs, dans le traitement de la tuberculose par l'oxygène; mais ce traitement paraît absolument contre-indiqué dans la dernière période de l'évolution.

De l'action des substances oxydantes sur les anticorps. — Si les toxines sont rendues inactives par les oxydants énergiques in vivo, on peut supposer logiquement que les anticorps en général et les antitoxines en particulier pourront l'êtré également plus ou moins complètement.

C'est en effet ce que j'ai constaté dans plusieurs expériences que je ne puis relater ici : des cobayes immunisés, qui reçoivent des substances oxydantes dans des conditions permettant d'arrêter la marche d'une affection, telle que la fièvre typhoïde expérimentale, deviennent beaucoup plus sensibles aux injections du microbe contre lequel ils sont immunisés, que les sujets témoins, ils peuvent même succomber rapidement si le nombre d'injections salines a été suffisant.

Conclusion. — De l'ensemble des résultats obtenus et relatés dans mes trois Notes on peut conclure, semble-t-il, que les toxines sont oxydables in vivo.

Or des observations ont été publiées montrant les résultats heureux obtenus en traitant le tétanos, la pneumonie, la broncho-pneumonie, les péritonites aigues, la tuberculose, la peste bovine, le charbon bactéridien, la pneumonie du cheval, la diphtérie.

L'oxydation des toxines in vivo apparaît donc comme une méthode thérapeutique bien définie et parfaitement rationnelle. Il semble absolument logique de mettre à la disposition de l'organisme tout l'oxygène dont il a besoin pour rendre inactives les toxines qui s'élaborent en lui. C'est là une chimiothérapie générale qui mérite d'être employée systématiquement dans le traitement des maladies infectieuses aiguës et suraiguës, surtout en se rappelant toutefois que:

1º Certaines infections ne sont pas influencees par ce mode de traitement;

2° Les oxydants agissent sur les anticorps comme sur les toxines ellesmêmes.

Cette méthode de traitement, employée seule ou combinée aux autres méthodes, sérothérapie, vaccinothérapie, si cela est possible, offre à l'activité médicale un champ d'études extrêment vaste qui, vraisemblablement, sera fertile en résultats des plus heureux.

PARASITOLOGIE. — Recherches sur l'évolution de l'Hypoderma bovis et les moyens de le détruire. Note de M. Adrien Lucet, présentée par M. Edmond Perrier.

J'ai montré précédemment (Comptes rendus, 16 mars 1914) qu'en recueillant les larves de l'Hypoderma bovis au moment où, ayant achevé leur évolution intraorganique, elles quittent d'elles-mêmes les Bovidés qu'elles parasitent pour prendre l'état de nymphes, il est facile, à l'aide de quelques précautions fort simples, de favoriser et de conduire à son terme cette métamorphose et d'obtenir des insectes parfaits, ce à quoi jusqu'alors on n'était cependant que rarement arrivé.

J'ai fait connaître, en outre, le temps qu'elles exigent, sous le climat de Paris, pour se transformer en pupes, les conditions dans lesquelles elles prennent cet état, la durée de leur nymphose, le mode d'éclosion des images et enfin certaines causes susceptibles d'entraver cette étape ultime et extraorganique de leur cycle évolutif.

Dans cette Note j'apporte diverses données ayant trait à la Mouche ellemême et à une nouvelle méthode de destruction de ses larves in situ, chez les Bovidés, et par conséquent apte à restreindre sa reproduction et à diminuer notablement les pertes qu'elle inflige à l'agriculture et à l'industrie du cuir.

I. A l'état de Mouche, l'Hypoderma bovis ne se rencontre que du milieu de juin au commencement de septembre. Il vit peu. Onze individus que j'ai suivis ont seulement vécu 2, 3, 4, 5 et 7 jours, la moyenne ayant été de 4 à 5 jours.

Il est vrai toutefois qu'à l'époque où j'ai effectué mes observations il faisait froid et

humide, alors que ce Diptère se complaît surtout par le beau temps et la chaleur. Néanmoins, comme il ne possède qu'un appareil buccal rudimentaire, on peut affirmer que son existence est courte et ne dure que le temps nécessaire à l'accouplement et à la ponte. Il semble, du reste, ne pas manger. Jamais, en esset, je ne l'ai vu butiner ni même rechercher les fleurs et les sucres divers que j'ai successivement mis à sa disposition.

Lorsque le temps est chaud et ensoleillé, il est alerte et vole en bourdonnant. Par contre, quand la température baisse, le matin et le soir par exemple, ou par les jours sombres et humides, il reste immobile là où il s'est fixé et se laisse prendre à la main sans chercher à s'envoler. Par la pluie il ne quitte même pas, de son éclosion à sa mort, la place qu'il a adoptée.

Son vol est rapide, mais court, et il y a lieu de croire qu'il s'écarte peu des lieux où

il naît. Il est, du reste, d'aspect plutôt lourd.

Sa marche sur les brins d'herbe, sur les feuilles ou sur les troncs d'arbre, est assez agile. Elle est, au contraire, difficile sur une surface unie. Il ne peut grimper aux vitres et lorsque, mis sur une table de bois lisse, il tombe sur le dos, il se relève avec quelque peine. J'en ai vu se noyer dans quelques millimètres d'eau.

II. Par suite du triste été dernier et du besoin de soleil qu'a cet insecte, je n'ai pu jusqu'ici observer son accouplement ni sa ponte. Toutefois, dès à présent, et en raison de la constitution anatomique de l'oviscapte qui, composé d'éléments chitineux réunis par des membranes souples et rentrant les uns dans les autres comme un télescope, se termine par une sorte de pince mousse et multilobée, je peux dire que la ponte s'effectue, non pas dans l'épaisseur du derme des Bovidés comme on l'a cru, mais seulement à la surface de la peau et sur les poils.

J'ai pu m'assurer, également, qu'une femelle renferme dans son abdomen un nombre considérable d'œufs. Chez quatre, j'en ai effectivement compté 372, 386, 357, 343, chiffres inférieurs cependant à ceux de Glacser, qui, dans un travail récent (¹), affirme avoir vu une femelle en déposer sur un yeau 538 en 45 minutes, chacun sur un seul poil!

Il rapporte néanmoins qu'il vit ce veau s'agiter, ruer et devenir furieux au contact de l'insecte, d'où il conclut que la panique des bœufs peut lui être attribuée.

J'en doute, car j'ai mis à différentes reprises, moi-même, quelques Hypodermes sur le cou, la nuque et le dos d'une génisse, sans qu'elle manifeste ni crainte, ni affolement. Cette bête a même vécu plusieurs jours dans

<sup>(1)</sup> Glaeser, Mitteilungen des Ausschusses zur Bekampfung der Dasselplage, 1913, no 5.

une cage ad hoc, en compagnie de sept de ces diptères y volant en toute liberté, sans jamais montrer d'inquiétude.

Blancs, ellipsoïdes, un peu comprimés et longs de r<sup>mm</sup>, 15 environ, les œufs sont prolongés, à l'une de leurs extrémités, par une sorte de tige coudée portant à sa partie terminale un appendice bilobé, en forme de gouttière, à l'aide duquel ils sont probablement, au moment de leur ponte, fixés là où la femelle les dépose. J'ai pu voir, en effet, qu'ils sortent de l'oviscapte cet appendice en avant. Enfin, au moment de leur ponte, ils renferment une petite larve nettement distincte dont l'éclosion m'a paru avoir lieu par l'extrémité opposée à l'appendice précité.

III. La recherche et la mise à mort des Insectes adultes, et les moyens préconisés en Allemagne pour entraver leur ponte sur les Bovidés ou détruire leurs larves un peu avant qu'elles quittent les sujets qui les portent, afin de restreindre leur pullulation et les pertes qui en résultent, m'ayant paru illusoires ou nécessiter de multiples interventions et parfois des délabrements non sans inconvénients, j'ai étudié un procédé qui, a priori, m'avait semblé apte à remplir le même but tout en étant plus médical, plus précis et plus simple.

J'ai injecté, chez deux Bovidés, dans leurs nodosités parasitaires sousdermiques, o<sup>cm³</sup>, 5 et r<sup>cm³</sup> de teinture d'iode officinale pure ou diluée (solution de Gram). 81 nodosités furent ainsi traitées, dont 65 d'une seule fois chez un même sujet. Chez toutes, les larves furent tuées et leur résorption obtenues sans aucun incident quel qu'il soit.

Ces résultats sont intéressants. Ils font voir que la mort des larves, dans les lésions qu'elles déterminent, n'est pas à craindre comme on l'a cru jusqu'ici, et que leur résorption ultérieure est possible sans aucun phénomène suppuratif consécutif. Ils montrent en outre qu'il est d'autres procédés d'élarvage que celui que les Allemands préconisent et dont ils sé réclament.

L'application que je vais faire de ce procédé en mai prochain, sur tout le bétail d'un territoire de l'Ariège, en déterminera du reste, d'une façon précise, la valeur pratique.

ZOOLOGIE. — Recherches sur l'ontogénie des Caridea; relation entre la masse du vitellus nutritif de l'œuf et l'ordre d'apparition des appendices abdominaux. Note (') de M. E. Sollaud, présentée par M. Y. Delage.

Le développement d'un organisme est régi par deux catégories de facteurs : hérédité et conditions éthologiques actuelles. Pour établir la part qui revient à chacune d'elles, dans le déterminisme de telle ou telle phase de l'ontogénie, l'expérimentation est la méthode de choix; mais elle n'est pas toujours possible. Or, je crois que l'observation attentive des diverses modalités du développement, dans un groupe naturel, peut souvent fournir des indications utiles pour la solution de problèmes de ce genre; c'est ce que j'essaierai de montrer par un exemple, emprunté aux Crustacés décapodes de la tribu des Caridea.

La plupart des Caridea pondent des œufs de petites dimensions, d'où sort une larve zoca; si l'on suit l'évolution ultérieure de cette larve, on assiste au développement graduel des appendices qui n'existaient pas à l'éclosion (²), et l'on voit que, d'une façon constante, les uropodes apparaissent avant les pléopodes.

Dans beaucoup d'espèces, des circonstances particulières ont amené la production de gros œufs, très riches en vitellus, d'où la larve ne sort qu'à une phase beaucoup plus avancée du développement. Péréiopodes et pléopodes apparaissent et se différencient dans l'œuf; seuls les uropodes n'existent pas encore à l'éclosion (³): Chez tous les Caridea à ontogénie condensée, les uropodes apparaissent après les pléopodes.

Il est certain que le mode de développement primitif, chez les Caridea, est le mode dilaté, où la larve éclot sous l'aspect d'une zoea; l'étude comparative des formes larvaires, dans les différentes familles, ne laisse aucun doute à ce sujet. Il est évident d'autre part que, dans les cas d'ontogénie condensée, aucune cause actuelle n'intervient pour accélérer ou retarder,

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 23 mars 1914.

<sup>(2)</sup> La zoea typique des Caridea possède, comme appendices fonctionnels, les appendices céphaliques et les trois paires de maxillipèdes; en arrière, peuvent exister les bourgeons d'une paire ou de deux paires de péréiopodes; il n'y a naturellement ni pléopodes ni uropodes.

<sup>(3)</sup> Chez quelques Alpheidæ pourtant, il semble que le développement se poursuive assez loin dans l'œuf pour permettre aux uropodes d'apparaître, eux aussi, avant l'éclosion.

dans l'embryon, le développement de tel ou tel appendice; c'est l'hérédité seule qui fait que les pléopodes apparaissent, dans l'œuf, immédiatement après les péréiopodes, et avant les uropodes. Il me semble qu'on doit logiquement en tirer la conclusion suivante : L'apparition anticipée des uropodes, dans les formes à petits œufs, n'est pas un caractère fixé dans l'hérédité; elle doit être conditionnée par un facteur actuel, entrant en jeu au cours de la vie larvaire.

Il y a tout lieu de croire que le développement précoce des uropodes, dans les larves issues de petits œufs, résulte d'une excitation locale, due aux mouvements incessants du telson; en forme de large lame aplatie, d'une grande mobilité, le telson joue un rôle capital, dans ces larves nageuses très actives, comme appareil d'équilibration; c'est exactement à son point d'attache sur le sixième segment abdominal que naissent les bourgeons des uropodes.

A cette manière de voir on pourrait faire l'objection suivante : dans les cas de développement condensé, la larve qui sort de l'œuf ne se trouve plus du tout dans les mêmes conditions qu'une zoea : c'est un être lourd, surchargé de vitellus et généralement très peu actif. Dès lors, ne peut-on supposer que l'apparition précoce des uropodes est bien un caractère acquis, héréditaire, dans les formes à développement dilaté? Lorsqu'il y a eu condensation de l'ontogénie, ce caractère a pu persister un certain temps, même après disparition des nécessités éthologiques qui l'avaient fait naître, puis il aurait disparu peu à peu, par suite des conditions de vie tout autres offertes à la larve.

Il est possible de répondre à cette objection: dans le Palæmonetes varians microgenitor (¹), l'œuf est un peu plus gros, un peu plus riche en vitellus, que dans les formes voisines à développement dilaté; par suite, cet œuf donne naissance, non plus à une véritable zoea, mais à une larve un peu plus avancée, une pseudozoea, où les pléopodes sont déjà indiqués par de faibles saillies du tégument (²); dans les Palæmonidæ, où l'éclosion met en liberté une vraie zoea, ce n'est qu'après la troisième mue larvaire (au stade IV) que les bourgeons de ces appendices se montrent pour la première fois, alors que les uropodes, apparus au stade précédent (stade III),

<sup>(1)</sup> Le développement du P. varians microgenitor n'avait été étudié jusqu'ici que par J. Boas; ses observations sont incomplètes et en parties erronées.

<sup>(2)</sup> Tous les péréiopodes sont déjà présents à l'éclosion, mais à l'état d'ébauches infonctionnelles; la *pseudozoea* nage uniquement au moyen des exopodites des maxillipèdes, exactement comme une zoea.

sont déjà bien différenciés. Donc, si l'on considère l'état de développement des pléopodes, il y a concordance entre le stade I du P. varians microgenitor et le stade IV des Palæmonidæ à petits œufs.

Cette concordance n'existe pas pour les uropodes: chez P. varians microgenitor, en effet, ces appendices ne sont pas encore présents au stade I; comme dans les types à ontogénie dilatée, ils ne se montreront qu'au troisième stade larvaire. Les uropodes apparaissent donc après les pléopodes, qui, dès le stade II, sont de véritables appendices, encore rudimentaires, mais déjà bien individualisés. Or, la pseudozoea du P. varians microgenitor est une larve nageuse très active, qui se comporte exactement de la même façon qu'une véritable zoea.

Ainsi, même dans un cas où la condensation de l'ontogénité est encore peu marquée, où la larve a conservé la même allure, le même genre de vie que lorsqu'elle éclosait au stade zoca, l'apparition anticipée des uropodes n'a pas été fixée dans l'hérédité. Dans P. varians microgenitor, comme dans les formes à petits œufs, les ébauches sous-cutanées de ces appendices s'accroissent avec une grande rapidité, dès le début de la vie larvaire, et à partir de ce moment seulement, par suite de l'intervention d'un facteur actuel (excitation locale), qui n'entre en jeu qu'après l'éclosion; comme la larve sort de l'œuf à un stade un peu plus avancé que le stade zoea, les pléopodes peuvent se développer avant que les uropodes ne deviennent libres. Il a donc suffi d'un léger accroissement dans la masse du vitellus pour modifier l'ordre d'apparition des appendices abdominaux, la cause actuelle accélératrice du développement des uropodes ne pouvant plus agir à temps.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Contribution à l'étude d'une maladie des cidres appelée « verdissement ». Note de M. WARCOLLIER, présentée par M. E. Roux.

J'ai eu l'occasion d'étudier de nombreux cas d'une maladie des cidres appelée communément verdissement et suis arrivé à montrer le rôle important que jouent les nitrites dans la production de cette altération.

La maladie qui rend les cidres non marchands est due à la formation d'un tannate ferreux vert olive. Elle apparaît généralement au début de leur fermentation dans des cidres qui présentent le plus souvent les caractères suivants : pauvreté en acide malique, en tannin et en matières azotées, et teneur plutôt élevée en matières minérales et particulièrement en chaux.

Dans ces cidres de coloration verdâtre, la fermentation s'arrête complètement bien que la levure y forme un dépôt abondant.

Une étude complète de ces cidres et de leur coloration m'a amené à préciser les points suivants : les cidres malades renferment des nitrites; leur coloration est due à la combinaison du tannin partiellement oxydé avec des sels ferreux. On peut reproduire expérimentalement cette coloration en additionnant un cidre pauvre en acidité fixe, en tannin et riche en chaux, d'une quantité très faible de nitrite et d'un sel ferreux; je me suis rendu compte que le nitrite oxyde d'abord le tannin et que la coloration due à la combinaison du tannin oxydé et du fer se forme sans que le sel ferreux ait besoin d'être à son tour oxydé et de passer à l'état de sel ferrique.

Comment expliquer la présence de nitrites dans les cidres malades? J'ai établi leur formation dans deux cas très précis et distincts.

I. En étudiant des cidres de coloration verdâtre fabriqués avec addition d'eau au moment du brassage dans le but d'épuiser les marcs de première pression, j'ai pu me rendre compte que les nitrites trouvés à l'analyse provenaient de la réduction des nitrates apportés par les eaux de trempage des marcs. Cette réduction ne peut être provoquée que par des microbes dénitrifiants, car je me suis assuré que le jus de pomme seul et la levure elle-même ne réduisent pas les nitrates.

Voici comment mes expériences ont été conduites :

Divers cidres encore très sucrés et en pleine fermentation, pauvres en acidité fixe, en tannin et riches en chaux, ne renfermant ni nitrites ni nitrates, ont reçu une dose de 50 mg de nitrate de potasse par litre et ont été additionnés de sulfate ferreux et de quelques gouttes d'une délayure de terre, fumier et purin, puis portés à l'étuve à 25°. Au bout d'un temps compris entre 15 jours et 20 jours, les cidres sont devenus verdâtres et il a été alors possible d'y déceler la présence de nitrites en quantité sensible. En même temps, la fermentation s'est arrêtée dans les cidres bien que la levure ait formé un fort dépôt au fond des flacons; il est manifeste que la levure a continue à se développer et que la zymase, au contraire, a été paralysée.

II. En étudiant certaines variétés de pommes à cidre, j'ai constaté que leur pulpe fraîche, abandonnée à l'air pendant quelques minutes après broyage, renferme des quantités sensibles de nitrites. La présence des nitrites dans la pulpe colorée à l'air est facile à mettre en évidence par les

procédés employés par M. Mazé qui a étudié la formation des nitrites chez les microbes, les végétaux et les animaux ('). Les jus de pommes obtenus par expression de la pulpe contenant des nitrites, en renferment eux-mêmes des quantités facilement dosables et donnent directement des jus de coloration verdâtre lorsqu'ils sont additionnés de sels ferreux. Les nitrites ne préexistent pas dans les pommes elles-mêmes ainsi qu'il est facile de s'en assurer en écrasant rapidement un fruit et en plaçant aussitôt la pulpe incolore sous l'eau. Le jus obtenu dans ces conditions ne donne aucune coloration avec le sulfate de diphénylamine, ce qui indique notamment l'absence à la fois de nitrites et de nitrates. Par contre, pour les jus provenant des pulpes oxydées à l'air dont nous avons parlé plus haut, les réactions du sulfate de diphénylamine et de Griess sont positives dans les liquides obtenus par distillation de ces jus.

Il paraît donc bien établi : 1° que les pommes à cidre ne renferment normalement ni nitrites ni nitrates; 2° que les nitrites, observés dans la pulpe aussitôt après oxydation de celle-ci à l'air, se forment instantanément aux dépens d'une substance préexistant dans la pomme; 3° que des jus renfermant des nitrites peuvent, lorsqu'ils sont additionnés d'une très légère quantité de sels ferreux, prendre la coloration vert olive caractéristique de l'altération que nous avons signalée.

J'ai indiqué précédemment que les cidres atteints de verdissement subissaient un arrêt très net de fermentation. Sans faire intervenir le caractère antiseptique des nitrites que je suis en train de préciser en collaboration avec M. Le Moal, il est possible d'expliquer quand même la non fermentation des cidres malades. La levure en présence des nitrites leur prend de l'oxygène et se développe aux dépens de l'ammoniaque formé dans les conditions de la vie aérobie; il y a donc production abondante de levure, sans formation sensible de zymase et sans fermentation alcoolique. Un autre fait permet enfin d'expliquer encore le caractère languissant de la fermentation des cidres malades; le milieu tend à s'appauvrir en azote du fait que les nitrites, en agissant sur les corps amidés du cidre, peuvent provoquer une perte d'azote libre.

Cette étude présente un intérêt pratique puisqu'elle montre que le verdissement du cidre se produit pendant le brassage ou au début de la fermentation, suivant deux processus dont les fabricants de cidre pourront facilement éviter les conséquences pratiques quelquefois désastreuses. Il leur

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 152, p. 1624; t. 153, p. 357; t. 155, p. 178.

suffira en effet de ne pas employer d'eaux riches en nitrates, de laver les fruits souillés de terre et de matières organiques, et enfin de ne pas cuver trop longtemps les pulpes à l'air et d'éviter surtout le contact prolongé d'instruments ou de matériel en fer avec les pulpes, les marcs et les jus de pommes.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Sur quelques produits de la décomposition du dextrose en milieu alcalin ('). Note de MM. A. Fernbach et M. Schoen, présentée par M. L. Maquenne.

Dans son étude sur la combustion à la lumière solaire des corps ternaires, E. Duclaux (Annales de l'Institut agronomique, 1887) a attiré l'attention sur l'analogie frappante qui existe entre ce phénomène et les processus de fermentation. Il avait en effet obtenu de l'alcool et de l'acide carbonique en exposant au soleil du sucre en solution alcaline. L'action des alcalis sur les sucres a donné lieu depuis à un nombre considérable de travaux, dont les résultats souvent contradictoires s'expliquent par la variété des conditions expérimentales et surtout par la complexité extrême des phénomènes qui interviennent.

Il nous a semblé qu'en soumettant le sucre à une réaction plus ménagée que l'influence des alcalis concentrés, employés par la plupart des auteurs, nous aurions des chances de saisir, en dehors de produits ultimes intéressants, quelques-uns des corps intermédiaires qui les précèdent dans la dislocation de la molécule.

Parmi les produits ultimes à deux atomes de carbone qui ont été signalés dans la décomposition du glucose par les alcalis, l'alcool est un de ceux dont la formation fréquente paraît le mieux établie. On ne saurait en dire autant de l'acide acétique.

Nous avons chauffé, à la température de 50°, une solution de glucose à 5 pour 100, renfermant 2 pour 1000 de carbonate de soude. Parallèlement à la chute rapide de la rotation, signalée depuis longtemps par C.-A. Lobry de Bruyn et A. v. Ekenstein (Berichte, t. XXVIII, 1895, p. 3078), on constate une diminution progressive de l'alcalinité, qui est due à la formation d'acides. Les choses se passent de même lorsqu'on opère dans le vide ou dans une atmosphère d'hydrogène.

<sup>(1)</sup> Cette Note est le résumé d'un Mémoire étendu qui paraîtra prochainement dans un autre recueil.

Nous avons reconnu que l'acide volatil formé est uniquement de l'acide acétique, qui a été caractérisé, entre autres, par l'analyse du sel de calcium. En opérant à 100° et avec une solution plus concentrée de carbonate de soude (5 pour 100), on obtient un rendement en acide qui, sans tenir compte des pertes inévitables, s'élève jusqu'à 6 pour 100 du glucose mis en œuvre.

Quel est le mécanisme de la formation de l'acide acétique? Ne pourrait-on pas trouver sur ce point des indications utiles en étudiant les produits volatils non acides qui se forment en même temps que lui?

En opérant de manière à pouvoir enlever ces produits par distillation au fur et à mesure de leur formation, nous avons recueilli un distillat neutre, contenant un corps cétoniqué, que nous avons pu isoler à l'état de méthylglyoxalosazone, fondant à 146°-147°. Cette osazone a été caractérisée en outre par sa transformation en tétrazone, fusible à 101°-102°, que nous avons analysée.

Le fait de la production directe, aux dépens du glucose, d'un corps du groupe pyruvique prend une importance toute particulière pour l'explication de l'origine de l'acide acétique. L'aldéhyde pyruvique (méthylglyoxal) peut, en effet, fournir de l'acide pyruvique par oxydation, et, d'autre part, on sait que cet acide se scinde avec la plus grande facilité en aldéhyde acétique et anhydride carbonique. En adoptant cette explication on est conduit à admettre que la formation d'aldéhyde acétique doit précéder celle de l'acide acétique.

Nous devons dire toutefois que nous n'avons pas pu réussir à mettre cette aldéhyde en évidence parmi les produits de la réaction que nous avons étudiée. Mais son absence n'infirme pas notre manière de voir, car on peut l'expliquer simplement par l'instabilité même de l'aldéhyde : en effet, en milieu alcalin, cette aldéhyde est, d'une part, très oxydable et, d'autre part, elle s'aldolise facilement en donnant naissance à des produits plus complexes (¹).

Dans les conditions de nos expériences, il ne se forme pas d'acide lactique, corps qui se produit en proportion considérable dans l'action brutale des alcalis sur le sucre. Nous nous sommes assurés, d'autre part, que l'acide lactique, traité par les alcalis dans les conditions où nous avons traité le

<sup>(</sup>¹) W. Loeb et G. Pulvermacher (Biochem. Zeitschr., t. XXIII, 1910, p. 10), ont constaté, parmi les produits de l'action de l'hydrate de plomb sur le glucose, la présence d'un corps donnant l'osazone de l'acétylméthylcarbinol, qui est l'isomère cétonique de l'aldol. Nous avons nous-mêmes recueilli des indications qui rendent infiniment probable la formation dans nos expériences d'un produit de polymérisation de l'aldéhyde.

glucose, ne fournit pas d'acide acétique, alors que cet acide se forme, dans les mêmes conditions, aux dépens de l'acide pyruvique.

L'analogie signalée par Duclaux entre le mécanisme de décomposition chimique du glucose et les processus de fermentation est-elle limitée aux produits ultimes de ces réactions? Ne pourrait-elle pas s'appliquer aussi aux produits intermédiaires? La formation de corps du groupe pyruvique, que nous avons démontrée plus haut, offre à cet égard une indication très précieuse. Les recherches récentes de Neuberg et de ses collaborateurs ont, en effet, attiré l'attention sur le rôle capital que l'acide pyruvique semble jouer dans la fermentation alcoolique, et nous avons nous-mêmes démontré dernièrement la présence de cet acide parmi les produits de la vie de la levure (Comptes rendus, t. 157, p. 1478).

Pour savoir si les corps du groupe pyruvique sont véritablement la forme constante qui précède l'alcool dans la fermentation, il est évident qu'il faut réaliser des conditions qui permettent à ces corps de s'accumuler dans le liquide qui fermente, et c'est là le but vers lequel tendent nos expériences en cours.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Sur la cristallisation d'une oxyhémocyanine d'Arthropode. Note de MM. Ch. Dhéré et A. Burdel, transmise par M. A. Dastre.

On sait qu'on est déjà parvenu à faire cristalliser plusieurs oxyhémocyanines de Mollusques, soit par addition au sang d'une grande quantité de sulfate d'ammonium (Henze, Kobert, Dhéré), soit par simple élimination des électrolytes (Dhéré). Jusqu'à présent aucune oxyhémocyanine d'Arthropode n'avait été obtenue à l'état cristallisé; nous croyons donc utile de signaler que nous avons réussi à préparer des cristaux d'oxyhémocyanine de Langouste, et cela d'autant plus que cette cristallisation a été réalisée par un procédé nouveau, qui semble présenter quelque intérêt pour l'étude générale des conditions de cristallisation des substances protéiques.

Nous avons utilisé du sang de Langouste défibriné et filtré, qui avait été assezlonguement dialysé. En plaçant dans un champ électrique ce sang introduit dans un appareil ad hoc, on constata que l'hémocyanine se transportait à l'anode où elle se précipitait. La portion de la liqueur contenant le précipité fut recueillie et additionnée de solution de chlorure de sodium dans

une proportion telle que la concentration saline fût de 1 pour 100 environ. On remarqua que l'oxyhémocyanine se dissolvait presque aussitôt, mais qu'après quelques instants la liqueur se troublait fortement; elle laissait bientôt déposer un abondant précipité, en même temps que les parois du vase en contact avec la liqueur se couvraient d'un dépôt d'aspect cristallin. L'examen microscopique, pratiqué quelques heures plus tard, montra qu'en effet tout le précipité, tant au fond du vase que sur les parois, était exclusivement constitué par des cristaux qu'on reconnut être des rhombodo-décaèdres (voir la figure 1 qui est la reproduction d'une photographie, non retouchée, de ces cristaux).

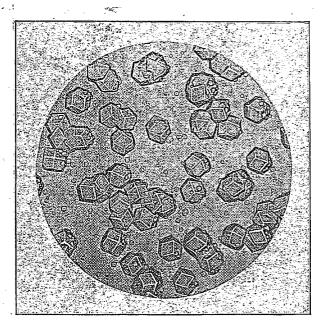


Fig. r

Pour contrôler la nature de ces cristaux, nous les avons lavés à l'eau distillée (dans laquelle ils sont pratiquement insolubles) jusqu'à élimination à peu près complète du sel (constatée par l'abaissement considérable de la conductivité électrique des eaux de lavage). Les cristaux, soigneusement essorés, furent dissous dans un peu de carbonate de soude  $\frac{n}{25}$ ; la liqueur obtenue était d'un beau bleu, un peu verdâtre, comme le sang de Langouste. Par neutralisation de la liqueur au moyen d'acide chlorhydrique très dilué, on détermina une recristallisation abondante.

Précisons et complétons sur quelques points ce qui vient d'être dit. Le sang (¹) doit être dialysé suffisamment pour que les électrolytes aient été éliminés en très grande partie. Nous avons utilisé, avec d'excellents résultats, des sangs dialysés de conductivités spécifiques comprises entre 44 et 58 × 10<sup>-6</sup>. Si la dialyse est poussée trop loin, tout le sang se trouble et peut présenter, dans certains cas exceptionnels, des reflets soyeux quand on l'agite. Mais nous n'avons, dans aucun cas, obtenu par

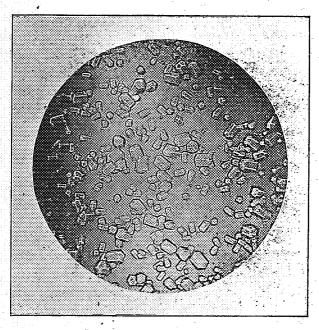


Fig. 2.

simple dialyse des cristaux visibles au microscope. Quand le sang est trop dialysé (2) ou seulement trop vieux, la cristallisation, par le procédé décrit ci-dessus, se fait très lentement (parfois seulement après quelques jours ou quelques semaines) et les cristaux peuvent être souillés de substance amorphe. Nous avons encore observé qu'un précipité primitivement amorphe peut devenir entièrement cristallin à la longue. Quand la cristallisation se produit dans de bonnes conditions, on constate ordinairement au bout d'une demi-heure, à partir du moment où a eu lieu la dissolution, l'apparition de nombreux cristaux, qui, généralement, ne sont pas des dodécaèdres, mais bien des tétraèdres. Ces tétraèdres, à faces courbes, ne constituent jamais qu'une forme

<sup>(1)</sup> Nous avons toujours opéré sur du sang légèrement fluoré après défibrination et filtration; il était de nouveau filtré avant la dialyse.

<sup>(2)</sup> Il n'y a cependant aucun inconvénient à effectuer, en même temps que le transport, la *dialyse électrique*. Les eaux cathodiques se chargent de beaucoup plus d'électrolytes que les eaux anodiques.

transitoire; on les voit souvent en moins d'une demi-heure se transformer en dodécaèdres.

Nous avons encore observé, mais très rarement, une autre forme qu'on voit sur la figure 2. Il s'agit ici du protoprisme hexagonal combiné avec un rhomboèdre inverse (système rhomboédrique). Ainsi l'oxyhémocyanine de Langouste est susceptible de cristalliser sous des formes appartenant à deux systèmes différents, car nous avons constaté, par l'examen de la polarisation chromatique, que les dodécaèdres sont isotropes et doivent, par conséquent, être rattachés au système cubique. Pour expliquer ce dimorphisme, on pourrait supposer qu'une des formes appartient à l'oxyhémocyanine et l'autre à l'hémocyanine; on pourrait encore supposer que le sang de Langouste contient deux oxyhémocyanines différentes. Mais ces hypothèses paraissent exclues par les conditions dans lesquelles ont apparu les deux formes en question : une liqueur donnée, distribuée dans plusieurs tubes, ayant fourni, suivant les tubes, l'une ou l'autre sorme; bien plus, un tube ayant présenté des zones verticales où chacune des deux formes se trouvait à peu près à l'état de pureté. Reste donc l'hypothèse, plus vraisemblable, que ces deux genres de cristaux diffèrent par la quantité de chlorure de sodium adsorbé ou simplement par la quantité d'eau de cristallisation, ces différences pouvant être provoquées par des influences purement physiques. Quoi qu'il en soit de cette interprétation, qui ne concerne qu'un cas de dimorphisme tout à fait exceptionnel, on voit qu'au moyen de notre procédé il est aisé de préparer en assez grande quantité l'oxyhémocyanine de Langouste parfaitement cristallisée. Nous nous proposons d'étudier la composition, la constitution et les propriétés de cette oxyhémocyanine cristallisée.

La séance est levée à 4 heures et demie.

Ph. v. T.

#### BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

### Ouvrages reçus dans la séance du 30 mars 1914.

Ministère des Travaux publics. Nivellement général de la France. Compte rendu des travaux effectués en 1913, par M. Charles Lallemand, Membre de l'Institut. Paris, 1914; 1 fasc. in-4°. (Hommage de M. Ch. Lallemand.).

Hydrodynamique: Partie élémentaire. Exposé, d'après l'article allemand de A.-E. Love, par P. Appell, Membre de l'Institut, et H. Beghin. (Édition française de l'Encyclopédie des Sciences mathématiques. Tirage à part de l'article IV-5.) Paris, Gauthier-Villars; Leipzig, B.-G. Teubner; 1 fasc. in-8°. (Hommage de M. Appell.)

Service des grandes forces hydrauliques (région des Alpes). Compte rendu et résultats des études et travaux au 31 décembre 1911, par R. DE LA BROSSE; t. V et VI et annexes. (Ministère de l'Agriculture. Direction générale des Eaux et Forêts; 2º Partie: Eaux et améliorations agricoles.) Lille, imp. L. Danel, 1912-1913; 2 vol. et 2 étuis in-4°. (Présenté par M. Ch. Lallemand, pour le Concours du prix Gay de 1914.)

Le Hasard, par Émile Borel. Paris, Félix Alcan, 1914; 1 vol. in-12. (Présenté par

M. Ph. van Tieghem.)

Bulletin de l'Institut océanographique (fondation Albert Ier, Prince de Monaco); nºs 284-288. Monaco, 1914; 5 fasc. in-8°.

Publications de la Commission internationale pour l'Aérostation scientifique: Observations des ascensions internationales simultanées et des stations de montagne et de nuages, du 5 janvier 1904 au 8 décembre 1911; années 1904-1911. Strasbourg, 1905-1913; 96 fasc. in-4°.

Allgemeines Nomogramm für die Bestimmung des Epizentrums, von E. Rudolph und S. Szirtes. (Mitteilungen des Zentralbureaus der internationalen seismologischen Assoziation; n° 4.) Leipzig, Breitkopf et Härtel, 1914; 1 fasc. in-8° et 1 pl. in-plane.

Die Hamburgische Sonnenfinsternis-Expedition nach Souk-Ahras (Algerien) im August 1905: Bericht von Dr. R. Schoon; zweiter Teil: Die Ergebnisse der Beobachtungen. (Astronomische Abhandlungen der Hamburger Sternwarte in Bergedorf; t. III, n° 1.) Hambourg, 1913; 1 fasc. in-4°.

### ERRATA.

# (Séance du 23 mars 1914.)

Note de MM. Bielecki et Victor Henri, Contribution à l'étude de la tautomérie :

Page 869, ligne 2, au lieu de

lire

$$CH^3-C-CH=C-OC^2H^5.$$
 OH

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

# SÉANCE DU LUNDI 6 AVRIL 1914.

PRÉSIDENCE DE M. P. APPELL.

# MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le Président annonce à l'Académie qu'en raison des fêtes de Pâques la séance du lundi 13 est remise au mardi 14 avril.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur l'emploi de l'oxyde manganeux pour la catalyse des acides : préparation d'aldéhydes et d'acétones pentamethyléniques. Formation des cyclopentylamines. Note de MM. Paul Sabatier et A. MAILIE.

Dans une récente Communication, nous avons indiqué que l'oxyde manganeux peut être avantageusement employé comme catalyseur des acides pour préparer les acétones forméniques ou arylforméniques ('). Cet oxyde peut, de la même manière, servir à la préparation des aldéhydes, ainsi qu'à celle des acétones pentaméthyléniques.

Préparation des aldéhydes. — Nous avons montré antérieurement que les acides forméniques ou arylacétiques peuvent, sous l'action de l'acide formique, en présence d'oxyde titanique à 300°, être réduits régulièrement en aldéhydes correspondants (²). Les résultats obtenus sont satisfaisants, mais l'emploi de l'oxyde titanique présente quelques inconvénients. On doit se servir non d'oxyde calciné à haute température, mais seulement d'oxyde

<sup>(1)</sup> Paul Sabatier et A. Mailhe, Comptes rendus, t. 158, 1914, p. 830.

<sup>(2)</sup> Paul Sabatier et A. Mailhe, Comptes rendus, t. 154, 1912, p. 561.

C. R., 1914, 1° Semestre. (T. 158, N° 14.)

précipité, tel que le fournit l'action de l'ammoniaque sur le chlorure titanique, puis séché au-dessous de 350° (¹). Employé comme catalyseur des acides, cet oxyde est assez rapidement noirci par des produits charbonneux qui diminuent son activité et, pour le régénérer, on ne peut songer à le calciner : il faut recourir à une méthode longue et pénible.

Nous avons vérifié que l'oxyde manganeux, issu du carbonate manganeux, peut remplacer l'oxyde titanique comme catalyseur dans la réduction formique des acides et qu'il conserve très longtemps son aptitude catalytique. Sa valeur commerciale est d'ailleurs tout à fait minime.

L'opération est conduite comme avec l'oxyde titanique, mais à une température un peu plus élevée, généralement comprise entre 300° et 360°. L'acide qu'on veut réduire est introduit dans le tube à catalyse, en même temps qu'un volume double d'acide formique. Les portions de ce dernier acide, qui ne sont pas utilisées par la réduction, sont totalement détruites en produits gazeux (2).

Dans le produit condensé, on élimine l'eau formée et, par un fractionnement très aisé, on sépare l'aldéhyde de l'acide non transformé. L'aldéhyde peut être obtenu tout à fait pur, par l'intermédiaire de sa combinaison cristallisée avec le bisulfite de sodium.

L'acide isovalérique (CH³)<sup>2</sup>CH.CH<sup>2</sup>.CO<sup>2</sup>H (qui bout à 176°) nous a donné, avec un rendement voisin de 50 pour 100 de la quantité théorique, l'isovaléral (CH³)<sup>2</sup>CH.CH<sup>2</sup>.CO.H (qui bout à 92°).

L'acide caproïque normal C<sup>6</sup>H<sup>12</sup>O<sup>2</sup> (qui bout à 205°) a fourni avec le même rendement l'aldéhyde caproïque C<sup>5</sup>H<sup>14</sup>.CO.H. (qui bout à 128°). Il n'y a eu aucune production appréciable de l'acétone symétrique, la dipentylcétone (qui bout à 225°).

L'acide œnanthylique ou heptanoïque C<sup>7</sup> H<sup>14</sup> O<sup>2</sup> (qui bout à 223°) nous a donné, avec un rendement supérieur à 60 pour 100, l'heptanal C<sup>6</sup> H<sup>13</sup>.CO.H (qui bout à 152°).

L'acide caprylique ou octanoïque C<sup>8</sup> H<sup>16</sup> O<sup>2</sup> (qui bout à 236°) a fourni, avec un rendement identique, l'octanal G<sup>7</sup> H<sup>15</sup>.CO.H, qui bout sans décomposition appréciable à 167°-170°, sous 760<sup>mm</sup>.

L'acide pélargonique ou nonanoïque C<sup>9</sup>H<sup>18</sup>O<sup>2</sup> (qui bout à 253°) a donné, avec un rendement voisin de 70 pour 100, le nonylal G<sup>8</sup>H<sup>17</sup>.CO.H, qui

<sup>(1)</sup> PAUL SABATIER et A. MAILHE, Ann. de Chim. et de Phys., 8e série, t. XX, 1910, p. 325.

<sup>(2)</sup> Paul Sabatier et A. Mailhe, Comptes rendus, t. 152, 1911, p. 1212.

bout sans décomposition notable à 185°, sous 760<sup>mm</sup>. Nalbaum et Stephan avaient indiqué 80°-82° comme point d'ébullition sous 13<sup>mm</sup> (¹).

De même, à partir de l'acide phénylacétique C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>.CH<sup>2</sup>.CO<sup>2</sup>H (qui fond à 76°,5 et bout à 265°), nous avons isolé, avec un rendement supérieur à 50 pour 100, le phényléthanal C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>.CH<sup>2</sup>.CO.H (qui bout à 193°).

Préparation de la cyclopentanone. — La calcination du sel de calcium de l'acide adipique fournit la cyclopentanone (²). On pouvait donc prévoir que les vapeurs du même acide, catalysées sur un oxyde actif, fourniraient cette acétone. D'ailleurs Aschan avait indiqué que l'acide adipique, distillé lentement dans une atmosphère d'anhydride carbonique, se scinde en cyclopentanone, selon la formule (³)

$$\begin{array}{l} CH^2.CH^2.CO^2H \\ \ \ \, | \\ CH^2.CH^2.CO^2H \end{array} = H^2O + CO^2 + \frac{CH^2 - CH^2}{CH^2 - CH^2} CO. \label{eq:chi2}$$

L'emploi de catalyseurs ne pouvait que favoriser un dédoublement si aisé.

Nous sommes partis d'acide adipique, préparé très facilement par oxydation nitrique du cyclohexanol ou de la cyclohexanone. Il fond à 140°.

Nous avons vérifié que ses vapeurs, entraînées par un courant d'anhydride carbonique à travers un tube vide chauffé au-dessus de 500°, se scindent partiellement selon la formule inscrite ci-dessus. Le rendement en cyclopentanone est d'environ 20 pour 100 de la dose théorique.

Le tube étant garni d'oxyde de thorium, le dédoublement de l'acide se produit à température plus basse. Déjà bien caractérisé à 300°, il est rapide à 350°, où la destruction de l'acide adipique a été sensiblement totale. On obtient de la cyclopentanone, accompagnée d'un liquide brun verdâtre, qui passe à la distillation au-dessus de 250°. Ce liquide, qui forme à peu près le quart du produit condensé, paraît être un produit de condensation de la cyclopentanone.

Les résultats sont meilleurs avec l'oxyde manganeux qui, à 350°, réalise le dédoublement total de l'acide adipique, sans aucune production accessoire notable. On recueille ainsi, avec un rendement pratique voisin de 80 pour 100, la cyclopentanone C<sup>5</sup> H<sup>8</sup> O, liquide incolore, à odeur de menthe, qui bout à 130°.

<sup>(1)</sup> NALBAUM et Stephan, Ber. chem. Ges., t. XXXIII, 1900, p. 2303.

<sup>(2)</sup> Wislicenus et Hentschel, Ann. Chem. Pharm., t. CCLXXV, 1893, p. 312.

<sup>(3)</sup> Aschan, Chemie der alicyklischen Verbind. Brauschweig, 1905, p. 488.

Elle est assez soluble dans l'eau, et elle en dissout elle-même à froid environ le cinquième de son volume. La dissolution ainsi obtenue commence à distiller vers 93°. Le chlorure de calcium fondu en sépare la cyclopentanone pure.

Nous avons préparé son oxime en chauffant pendant une heure, dans un appareil à reflux, sa solution alcoolique avec les doses théoriques de chlorhydrate d'hydroxylamine et de soude caustique. On sépare par distillation la majeure partie de l'alcool : le liquide refroidi se sépare en deux couches. Dans la couche supérieure décantée, on élimine ce qui distille audessous de 100°; par refroidissement, on obtient un dépôt abondant d'oxime cristallisée. La couche aqueuse inférieure est agitée avec un excès d'éther qui dissout la majeure partie de l'oxime qui y était dissoute.

La cyclopentanonoxime

$$CH^2 - CH^2$$
  
 $CH^2 - CH^2$   
 $C = NOH$ ,

déjà préparée par Wislicenus et Hentschel (loc. cit.), se présente en cristaux brillants qui fondent à 58°,5; elle bout sans décomposition à 196°. Elle est assez soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Préparation de la β-méthylcyclopentanone. — Semmler l'a isolée par calcination du sel de calcium de l'acide β-méthyladipique (¹). On pouvait donc prévoir que la catalyse de ce dernier acide permettrait de préparer la même acétone.

Nous avons préparé facilement l'acide β-méthyladipique en oxydant à chaud, au moyen d'acide azotique concentré additionné du quart de son volume d'eau, le paraméthylcyclohexanol ou la paraméthylcyclohexanone, formés très commodément par l'hydrogénation directe du paracrésol (²). Ce sont des cristaux blancs, légers, qui fondent à 89°.

Les vapeurs de cet acide, entraînées par un courant d'anhydride carbonique sur l'oxyde manganeux à 350°, sont dédoublées, sans aucune complication, selon la formule

$$\frac{\text{CH}^3.\text{CH} - \text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}}{\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}} = \text{H}^2\text{O} + \text{CO}^2 + \frac{\text{CH}^3.\text{CH}.\text{CH}^2}{\text{CH}^2.\text{CH}^2}$$

<sup>(1)</sup> SEMMLER, Ber. chem. Ges., t. XXV, 1892, p. 3517.

<sup>(2)</sup> PAUL SABATIER et A. MAILHE, Ann. de Chim. et de Phys., 8° série, t. X, 1907, p. 556.

On obtient, avec un excellent rendement pratique, la  $\beta$ -méthylcyclopentanone, ainsi préparée sous forme racémique. C'est un liquide incolore,
à odeur de menthe, qui bout à 144°. Elle est soluble dans l'eau. Comme son
isomère la cyclohexanone, et comme la cyclopentanone, elle donne une
combinaison cristallisée avec le bisulfite de sodium.

Nous avons préparé son oxime, comme celle de la cyclopentanone. On obtient des cristaux qui fondent graduellement de 60 à 70°, et qui sont en réalité, d'après Semmler, un mélange de deux stéréoisomères.

Préparation des cyclopentylamines. — Nous avons préparé les cyclopentylamines et les β-méthylcyclopentylamines en soumettant les cétoximes à l'hydrogénation directe sur le nickel, selon la méthode indiquée par l'un de nous (¹).

Les vapeurs de la cyclopentanonoxime étant entraînées par un excès d'hydrogène sur une traînée de nickel réduit, maintenu vers 180°, on observe un dégagement important de gaz ammoniac. La réaction produit de l'eau, ainsi qu'une certaine proportion de cyclopentanone régénérée par hydratation, et un mélange des trois amines primaire, secondaire et tertiaire. L'eau est éliminée par décantation après addition de potasse solide. Il est ensuite aisé par fractionnement d'isoler les trois amines. L'amine secondaire est la plus abondante et représente à peu près la moitié du produit; l'amine primaire et l'amine tertiaire sont en quantités à peu près égales. voisines du quart.

La cyclopentylamine

qui est isomère de la pipéridine, avait été isolée antérieurement en réduisant l'oxime par le sodium et l'alcool (2). C'est un liquide incolore d'odeur forte, qui bout à 106°. Il est miscible à l'eau en toutes proportions. Sa réaction alcaline est très intense. Le sulfate, très soluble dans l'eau, est insoluble dans l'alcool.

La dicyclopentylamine

n'avait jamais été décrite. C'est un liquide incolore d'odeur vireuse intense,

<sup>(1)</sup> A. MAILHE, Comptes rendus, t. 141, 1905, p. 113.

<sup>(2)</sup> Wislicenus et Hentschel, Ann. Chem. Pharm., t. CCLXXV, 1893, p. 326.

qui bout à 205°-210°: il bleuit fortement le tournesol et se colore peu à peu à l'air. Par l'action de l'isocyanate de phényle, la dicyclopentylamine fournit la dicyclopentylphénylurée

qui recristallise de l'alcool en cristaux incolores fondant à 128°.

La tricyclopentylamine (C<sup>5</sup>H<sup>9</sup>)<sup>3</sup>N est un liquide de réaction très alcaline et d'odeur vireuse, qui bout au voisinage de 320°. Il se colore très rapidement par oxydation au contact de l'air.

De la même manière, les vapeurs de la β-méthylcyclopentanonoxime, entraînées par un excès d'hydrogène sur le nickel à 180°, donnent lieu à une hydrogénation régulière, avec élimination de gaz ammoniac. Dans le produit condensé, on sépare l'eau par addition de potasse solide et l'on fractionne la couche supérieure liquide qui contient, à côté d'un peu de méthylcyclopentanone régénérée par hydratation de l'oxime, le mélange des trois amines primaire, secondaire et tertiaire. L'amine secondaire constitue de beaucoup la portion la plus importante.

La β-méthylcyclopentylamine

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{}^3, \text{CH}_{}, \text{CH}_{}^2 \\ \stackrel{|}{\text{CH}_{}^2}, \text{CH}_{}^2 \end{array} \hspace{-0.5cm} \text{CH}_{}^1, \text{NH}_{}^2,$$

isomère de la cyclohexylamine, est un liquide incolore d'odeur végétale et ammoniacale qui bout à 124°-125°: elle est très soluble dans l'eau. Ses propriétés avaient été bien définies par Markownikow (¹).

La di-β-méthylcyclopentylamine (C°H'')<sup>2</sup>NH, qui est isomère de la dicyclohexylamine, n'avait jamais été décrite. C'est un liquide incolore d'odeur vireuse, de réaction très alcaline : elle bout à 220°-225°.

Par action de l'isocyanate de phényle, elle fournit la di-β-méthylcyclopentylphénylurée

(C6 H11)2 N.CO. NH C6 H5

qui recristallise de l'alcool en cristaux blancs mamelonnés fondant à 73°.

La tri-β-méthylcyclopentylamine (C<sup>6</sup>H<sup>11</sup>)<sup>3</sup>N, qui passe à la distillation au-dessus de 340°, brunit très rapidement par oxydation au contact de l'air.

Cette aptitude de l'oxyde manganeux à servir avantageusement de catalyseur de dédoublement dans un grand nombre de cas, mérite d'être rapprochée

<sup>(1)</sup> Markownikow, Chem. Centralblatt, t. I, 1899, p. 1212.

de l'activité si remarquable et si bien caractérisée des composés manganeux comme catalyseurs d'oxydation et du rôle capital que la présence de petites doses de manganèse joue dans les oxydases, comme l'ont établi les beaux travaux de G. Bertrand (¹).

CHIMIE MINÉRALE. — Sur le trioxyde de potassium et la stabilité des peroxydes alcalins. Note de M. R. de Forcrand.

J'ai indiqué récemment (²) que la chaleur de formation du tétroxyde  $K^2O^4$  est sculement de  $+133^{\text{Cal}},74$ , tandis que le tétroxyde de cæsium donne  $+141^{\text{Cal}},46$ , et j'ai montré comment on peut déjà, avec ces seules données, avoir une idée de la chaleur de suroxydation totale des quatre protoxydes alcalins.

Pour préciser davantage, j'ai étudié le trioxyde de potassium.

I. Ce composé, K<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, a déjà été décrit.

La méthode de W. Holt et W.-E. Sims (3) (action de l'oxyde azoteux sur le potassium fondu), ne m'a donné aucun résultat simple, car je n'ai pas pu éviter la formation, et en proportions notables, de sels oxygénés de l'azote.

Celle de M. Joannis (\*) (action de l'oxygène à froid sur la solution ammoniacale de potassammonium) ne lui a donné que des produits dont la composition correspondait à peu près à la formule K<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. Elle est certainement d'une application difficile.

Mais déjà la connaissance du nombre total : + 46<sup>Cal</sup>, 94 pour le passage de K<sup>2</sup>O à K<sup>2</sup>O<sup>4</sup> permet d'affirmer que la chaleur de fixation de O sur K<sup>2</sup>O<sup>3</sup> est faible. En effet, ce nombre 46, 94 doit se répartir inégalement entre les trois oxydations successives de K<sup>2</sup>O, la dernière dégageant beaucoup moins de chaleur que la seconde, et celle-ci moins que la première. On peut donc espèrer que la dissociation de K<sup>2</sup>O<sup>4</sup> fournira K<sup>2</sup>O<sup>3</sup> à une température assez peu élevée pour que la réaction soit pratiquement possible.

Nous connaissons d'ailleurs une analogie. M. Rengade a indiqué (5) que

<sup>(1)</sup> G. BERTRAND, Comptes rendus, t. 124, 1897, p. 1032 et 1355.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, t. 158, 1914, p. 843.

<sup>(3)</sup> J. Chem. Soc., t. LXV, 1894, p. 432.

<sup>(4)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., 8º série, t. VII, janvier 1906.

<sup>(5)</sup> Thèse de doctorat ès sciences, Paris, 1907, p. 69.

le tétroxyde de rubidium a, à 600°, alors qu'il est encore solide, une tension de 30<sup>mm</sup> de mercure, ce qui déjà permet d'évaluer le passage de Rb<sup>2</sup>O<sup>3</sup> à Rb<sup>2</sup>O<sup>4</sup> à 12<sup>Cal</sup> ou 13<sup>Cal</sup> environ. Bien plus, M. Rengade a obtenu Rb<sup>2</sup>O<sup>3</sup> par dissociation de Rb<sup>2</sup>O<sup>4</sup> à 550°, en faisant constamment le vide dans l'appareil.

Or, d'après ce que nous savons sur ces métaux, s'il y a une différence entre le potassium et le rubidium à cet égard, elle doit se traduire par une dissociation plus facile de K<sup>2</sup>O<sup>4</sup>, à une température inférieure à 550°, c'est-à-dire avant le point où les nacelles d'aluminium ne résistent plus aux peroxydes alcalins.

peroxydes areanns.

II. L'expérience a tout à fait justifié ces prévisions. Chauffé dans le vide, K<sup>2</sup>O<sup>4</sup> donne une tension à peine sensible à 385°, alors qu'il est encore solide.

Il devient pâteux à partir de 420°, et fond à 440°.

Plus haut, à 480°, sa tension est notable et se mesure par des centimètres de mercure. Mais cette tension n'est pas fixe pour une température donnée, car K<sup>2</sup>O<sup>3</sup> fondu dissout K<sup>2</sup>O<sup>3</sup> formé et donne un liquide homogène. Le système est divariant; la tension dépend donc de l'espace vide de l'appareil pour un poids constant de K<sup>2</sup>O<sup>3</sup>.

J'ai fait quelques mesures, à cette température de 480°, maintenue fixe par un chauffe-tube électrique, en faisant varier le volume de l'espace libre dans les rapports: 10¹,27, 3¹,62 et 1¹,09 pour ⅓ de molécule-gramme de K²O³. Les tensions mesurées étaient respectivement: 64<sup>mm</sup>, 85<sup>mm</sup> et 105<sup>mm</sup>, et la fraction de K²O³ formé pour une molécule: 0,433, 0,207 et 0,055. La courbe construite avec ces trois points va rejoindre le point: cent pour cent de K²O³ formé pour une pression nulle, et cela suivant une ligne sensiblement droite (¹).

Elle montre qu'à cette température une pression d'oxygène de 115<sup>mm</sup> (soit les 15 environ d'une atmosphère) suffit pour empêcher complètement la dissociation, et que par suite on peut encore préparer K<sup>2</sup>O<sup>4</sup> à 480° dans un courant d'air atmosphérique, où la tension de l'oxygène est de 21 100; mais à une température un peu plus élevée, vraisemblablement vers 490° ou 500°, l'air atmosphérique serait insuffisant.

Au point de vue qui nous occupe ici spécialement, il est certain qu'en

<sup>(1)</sup> Cette courbe est en somme celle de la solubilité de l'oxygène dans K<sup>2</sup>O<sup>3</sup> fondu à cette température de 480°.

maintenant, à cette température de  $480^{\circ}$ , une pression très faible, 1<sup>mm</sup> environ, en faisant constamment le vide dans l'appareil, on obtiendra la décomposition complète de  $K^2O^4$  en  $K^2O^3$ .

En fait, on atteint ce résultat en quelques minutes par cette méthode.

Le produit est une masse fondue, nettement cristallisée, brune à chaud, jaune à froid. C'est du trioxyde K<sup>2</sup>O<sup>3</sup> pur (trouvé: 61,93 et 61,64 pour 100 de potassium, au lieu de 61,96 pour K<sup>2</sup>O<sup>3</sup> et 55,0 pour K<sup>2</sup>O<sup>4</sup>).

III. Ce trioxyde a été dissous dans l'acide sulfurique étendu en prenant les précautions indiquées précédemment pour dissoudre  $K^2O^4$ . J'ai obtenu ainsi, vers  $+15^\circ$ :

 $K^2O^3$  sol.  $+2SO^4H^2$  diss.  $=2KHSO^4$  diss.  $+H^2O^2$  diss. +O gaz.  $+43^{Gal}$ , 554 (1),

d'où l'on tire immédiatement :

$$K^2$$
 sol. +  $O^3$  gaz. =  $K^2O^3$  sol. +  $124,336$   
 $K^2O$  sol. +  $O^2$  gaz. =  $K^2O^3$  sol. +  $37,536$   
 $K^2O^3$  sol. +  $O$  gaz. =  $K^2O^4$  sol. +  $9,404$ 

Ainsi, la différence + 46,94 qui représente le passage de K<sup>2</sup>O à K<sup>2</sup>O<sup>4</sup> se répartit très inégalement entre les trois oxydations successives, la dernière correspondant au cinquième de ce nombre seulement, soit 9,404.

Il est certain qu'il doit en être de même des deux autres et que le passage de K<sup>2</sup>O à K<sup>2</sup>O<sup>2</sup> doit donner environ + 22<sup>Cal</sup>, tandis qu'on aurait seulement + 15,536 environ de K<sup>2</sup>O<sup>2</sup> à K<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. D'ailleurs, la fixation de O sur Na<sup>2</sup>O dégageant + 19,03, il était déjà très probable qu'on aurait environ + 22 de K<sup>2</sup>O à K<sup>2</sup>O<sup>2</sup>.

Pour le cæsium, pour lequel on connaît seulement la différence totale : +58,76, de Cs<sup>2</sup>O à Cs<sup>2</sup>O<sup>4</sup>, on admettra un partage de cette différence suivant la même loi que pour le potassium.

Enfin, on partagera de la même manière, pour le rubidium, la différence moyenne +54<sup>cal</sup>, 10.

IV: Et finalement on arrive au Tableau suivant, qui résume les chaleurs de formation des protoxydes et peroxydes alcalins:

<sup>(1)</sup> Moyenne entre 43,845 et 43,263.

C. R., 1914, 1° [Semestre. (T. 158, Nº 14.)

Indépendamment des conséquences précédemment énoncées, que ce Tableau confirme et précise, il montre encore :

1º Que la chaleur de formation, à partir des éléments, des quatre trioxydes alcalins est sensiblement la même: +126<sup>cal</sup>;

2º Que le passage du protoxyde au bioxyde dégage des quantités de chaleur régulièrement croissantes du calcium au cæsium:

Ca. Li<sup>2</sup>. Sr. Ba. Ra. Na<sup>2</sup>. K<sup>2</sup>. Rb<sup>2</sup>. Cs<sup>2</sup>, 
$$+4$$
, 11  $+7$ , 97  $+13$ , 07  $+18$ , 36  $+18$ , 7  $+19$ , 03  $+22$ , 0  $+24$ , 1  $+25$ , 0

# CHIMIE MINÉRALE. — Sur l'azoture de fer. Note de MM. G. Charpy et S. Bonnerot.

On sait que le fer soumis à l'action d'un courant de gaz ammoniac à chaud devient cassant par suite de la production d'un azoture. Nous avons cherché à obtenir quelques données numériques sur la formation et la décomposition de ce corps qui, indépendamment de son influence sur les propriétés des fers et aciers, paraît jouer un rôle dans certains procédés de synthèse de l'ammoniac.

L'azoture de fer Fe<sup>2</sup>Az a été obtenu par Fowler en faisant agir le gaz ammoniac sur les chlorure ou bromure ferreux, sur l'amalgame de fer et le fer réduit. Nous avons cherché si le même corps prenait naissance dans l'action de l'ammoniac sur les produits métaflurgiques.

<sup>(1)</sup> Les nombres suivis du mot environ (env.) sont déduits par analogie et ne présentent évidemment pas le même degré de certitude que les autres, déterminés directement. Je crois cependant qu'ils peuvent être considérés comme exacts à 1 ou 2 Calories près.

Formation de l'azoture de fer. — La surface du fragment de fer ou d'acier soumis à l'action du gaz ammoniac au rouge commence par durcir, puis il s'y produit des fissures, et enfin une exfoliation qui en détache des parcelles de quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur, dont la composition est très voisine de la formule Fe<sup>2</sup>Az. En opérant sur des copeaux très fins de métal (\frac{1}{10} de millimètre d'épaisseur), on arrive sans difficulté à les transformer complètement en azoture.

L'absorption de l'azote est extrêmement lente au-dessous de 500° et s'accentue rapidement au-dessus de cette température. La formation d'azoture étant limitée par l'action inverse (réduction de l'azoture par l'hydrogène), il faut, si l'on veut arriver à la transformation complète, opèrer dans un courant de gaz d'autant plus rapide que la température est plus élevée. Les conditions les plus favorables sont obtenues entre 650° et 700°. À cette température, des copeaux de ½ de millimètre d'épaisseur se transforment en azoture en 2 heures environ; il faut environ 15 heures à 600°, et, au bout de ce même temps, à 500°, on n'a transformé que 10 pour 100 environ du métal. Au-dessus de 700°, il est très difficile d'obtenir des transformations complètes.

Si le métal employé contient du carbone, comme cela arrive toujours avec les produits métallurgiques, ce métalloïde est entraîné à l'état de composés cyanés, de sorte qu'on obtient finalement de l'azoture de fer; même avec une fonte à 3 pour 100 de carbone, la décarburation a été complète sous l'influence de l'ammoniac.

Réduction de l'azoture de fer par l'hydrogène. — L'azoture de fer est réduit par l'hydrogène avec production d'ammoniac à partir de 350° et même un peu au-dessous. La vitesse de réaction augmente rapidement quand la température s'élève et devient très grande vers 500° à 600°. A ces températures, la décomposition était totale au bout de 15 minutes de chauffage, tandis que, dans les mêmes conditions, on n'obtenait au bout de ce temps que 10 pour 100 de l'azote combiné en opérant à 350° et 20 pour 100 environ à 400°.

L'ammoniac dégagé peut être facilement recueilli et titré, et c'est ce procédé que nous avons suivi, conjointement avec les variations de poids, pour déterminer les proportions d'azote absorbées dans différentes circonstances.

Décomposition de l'azoture de fer par chauffage dans l'azote. — L'azoture de fer chauffé dans l'azote à la pression atmosphérique ne commence à se

décomposer qu'au-dessus de 550°. D'une série d'expériences comportant des chauffages prolongés à différentes températures, il semble résulter que si, au-dessus de 600°, on obtient facilement la décomposition complète en un temps d'autant plus court que la température est plus élevée, il n'en est pas de même à 600° et au-dessous; à ces températures, même en prolongeant beaucoup le chauffage, on ne dégage que la moitié de l'azote combiné au fer, ce qui conduirait à admettre l'existence d'un composé Fe<sup>4</sup> Az, plus stable que Fe<sup>2</sup> Az.

Nous avons effectué de nombreux essais de chauffage de l'azoture en vase clos, dans des atmosphères d'azote préalablement comprimé pour chercher si la décomposition serait limitée par une pression suffisante. Aux pressions les plus élevées que nous ayons pu obtenir, soit 18<sup>atm</sup> environ, et aux températures comprises entre 600° et 800°, la décomposition se poursuivait saus limite, quoique avec une vitesse moindre sous les pressions élevées.

Dans les mêmes conditions, nous avons constaté que le fer, chauffé dans l'azote comprimé à 18<sup>atm</sup>, n'absorbait pas ce gaz, même lorsqu'il était employé à l'état de fer réduit par l'hydrogène dans l'appareil même.

Conclusions. — D'après ce qui précède, les produits ferreux métallurgiques peuvent être transformés en azoture de fer par l'action de l'ammoniac. Mais si l'on tient compte des observations décrites ci-dessus au sujet des conditions de formation et de décomposition de ce corps, il ne semble pas possible qu'il puisse exister dans les fers, fontes ou aciers tels que les produit l'industrie. Les petites quantités d'azote qu'on peut doser dans ces métaux et auxquelles certains expérimentateurs ont attribué une influence considérable sur les propriétés mécaniques doivent donc y exister, soit à l'état occlus; soit, ce qui paraît plus probable, à l'état de combinaison avec un élément autre que le fer.

M. George-E. Hale adresse les fascicules nos 70-76 des Contributions from the Mount Wilson Solar Observatory.

### $5 \approx$ CORRESPONDANCE.

M. ÉMILE YUNG, élu Correspondant pour la Section d'Anatomie et Zoologie, adresse des remerciments à l'Académie.

ASTRONOMIE. — Observations de la comète Kritzinger (1914 a), faites à l'équatorial coudé de l'Observatoire de Nice. Note de M. A. Schaumasse, présentée par M. A. Bassot.

	•			Nombre					
)ates.	Temps moyen	l		de		Log. fact.	Déclinaison	Log. fact.	
1914.	de Nice.	ΔAR.	$\Delta \varpi$ .	comp.	A apparente.	parall.	apparente.	parall.	
ars 3a	15 2/ 28	m s	-' 26"	-0	16,14.45,41	0 - " -	$-8.59.32^{''}$	0.40	
	10.04.00	-0.01,04	7.30,7	10,12	10,14.43,41	$0,202_n$	8.59.52,9	0,846	1
30	16. 2.58	-0.20,86	+1.12,2	18:12	16.14.49,31	8,541	-8.58.51,6	0,846	2
31	15. 5.48	+0.9,65	+4.38,τ	18:12	16.17.48,81	$8,845_{n}$	-8.27.59,3	0,843	3
vril. 4	15.15. 7	-o. 5,49	3.27,3	18:12	16.30.41,97	$8,666_{n}$	-6.6.54,7	0,829	

## Positions moyennes des étoiles de comparaison.

			Réduction		Réduction			
*.	Gr.	A moyenne 1914.0.	au jour.	Déclin. moyenne 1914.0.	au jour.		Autorités.	
		,	•	•	•			
1	8,3	16.14.12,07	+1,8o	- 8°.51′.39″,3	—16 <sup>"</sup> , 9	A.G.,	Wien-Ott.	566o
2	9,5	16.15. 8,37	+ı,80	-8.59.46,9	-16,9	Rapp. à	AG Wien-Ott	. 5688
3	7,5.	16.17.37,35	. +1,81	-8.32.20,4	<b>—17,</b> 0	A.G.,	Wien-Ott.	5677
4	8,9	16.30.45,60	+1,86	<b>—</b> 6. 3.10,0	-17,4	A.G.,	Strasbourg	5699

Remarque. — La comète, de gr. 11, est une nébulosité très diffuse, de 2' environ d'étendue, avec une faible condensation mal définie, qui ressort peu. On aperçoit une trace d'allongement dans le sens du mouvement diurne.

ASTRONOMIE. — Éléments de la comète 1914 a (Kritzinger). Note de M. Paul Bruck, présentée par M. Bigourdan.

Ces éléments ont été calculés à l'aide des trois observations suivantes : Vienne, 30 mars; Besançon, 31 mars et 1er avril. Il n'a pas été tenu compte de la parallaxe ni de la réfraction.

Passage au périhélie : 1914, juin, 2,697 t. m. Paris.

Log. distance périhélique: 0,08768.

ASTRONOMIE. — Observations et calcul des éléments paraboliques de la comète 1914a (Kritzinger), faits à l'Observatoire de Besançon. Note de M. P. Chofardet, présentée par M. Bigourdan.

Dates.	Temps moven		Nombrê de	Ascension droite	Log, fact.	Dist. polaire	Log. fact.	
1914.	de Besançon. AA.	Δ¢.	compar.	apparentė.	parallaxe.	apparente.	parallaxe.	
Mars 31	14.26.40 +0.4	,97 — 3 <sup>'</sup> .49 <sup>"</sup> ,4	12: 9	16.17.44,13	$9,124_{n}$	98. 28. 48,°°	$0,859_n$	à
Avril 1	15,21, 1 —0.34	.99 - 6.28,5			$8,576_{n}$	97.54.13,7	0.859n	$\boldsymbol{b}$

Positions des étoiles de comparaison pour 1914,0.

*•	Gr.	Ascension droite moyenne.	Réduction au jour.	Dist. polaire moyenne.	Réduction au jour.	Autorité.
a	7,5	16.17.37,35	+1,8i	98.32.20,4	+17,0	A.G. Wien-Ottakring, 5677
b	8,4	16.21.32,98	+1,82	98. 0.25,2	+17,0	Id. 5699

Remarques. — La comète apparaît comme une pâle nébulosité, de 12° grandeur, large de 45" et pourvue d'une faible condensation. Un prolongement de la chevelure semble se dessiner vers l'WSW.

Le 1er avril, le ciel est légèrement vaporeux.

Ces observations sont faites à l'équatorial coudé de om, 33 d'ouverture.

A l'aide d'une observation du 30 mars, de Vienne, et avec mes observations ci-dessus des 31 mars et 1<sup>er</sup> avril, j'ai calculé les éléments paraboliques provisoires de la comète suivants:

T = 1914 Juin 3,5230 (t. m. de Paris).

Distance du périhélie au nœud  $\omega = 71.15.30$ Longitude du nœud  $\omega = 198.52.23$ Inclinaison de l'orbite i = 23.51.38Log. distance périhélie  $\log = 0.08280$ 

Pour une première première approximation, il n'a pas été tenu compte de l'aberration, ni de la parallaxe.

ASTRONOMIE. — Observations de la comète Kritzinger (1914 a), faites à l'équatorial coudé de l'Observatoire de Lyon. Note de M. J. GUILLAUME, présentée par M. B. Baillaud.

				Nombre					
Dates.	Temps moyen		-	de ·		Log. fact.		Log. fact.	
1914.	de Lyon.	Δα. *	Δδ.	compar.	α apparente.	parallaxe.	$\delta$ apparente.	parallaxe.	⋆.
•	ĥ m s	mi s	1.11		h m s	-	0 , "	-	
Mars 31	. 16.26.26	<b>»</b>	+6'.36'',3	; 6	n	»	-8.26. 1,o	+0,850	a
» 31	. 16.35.15	+0.21,02	»	6:	16.18. 0,25	+8,970	»	»	a
Avril 4	. 15. 9.39	-0.4,46	-3,12,1	10:11	16.30.42,98	8,684	-6.6.39,5	+0,838	$\boldsymbol{b}$
» 4	. 16. 8.54	+0.3,41	-1.39,0	5:8	16.30.50,85	+8,765	-6.5.6,4	+0,837	b

### Position des étoiles de comparaison.

*•	a moyenne 1914,0.	Réduction au jour.	δ moyenne 1914,0.	Réduction au jour.	Autorités.
a	16.17.37,35	+1,88 +1.86	-8.32.20.4	-16,9 -17,6	A.G. Wien-Ottakring, 5677 A.G. Strasbourg, 5600

Remarques. — Les mesures ont été faites par ciel nuageux, qui gênait puis arrêtait l'observation. Le 1er, j'ai pu voir la comète dans une trouée, puis le ciel s'est couvert et est resté ainsi les 2 et 3.

L'aspect de la comète est celui d'une nébuleuse de 40" de diamètre, à bords diffus, avec faible condensation autour d'un noyau stellaire de 12°,5 gr.; éclat total d'environ 11° grandeur.

ASTRONOMIE. — Observation de la comète Kritzinger faite à l'Observatoire de Marseille (équatorial d'Eichens de 0<sup>m</sup>, 26 d'ouverture). Note de M. Esmiol, présentée par M. P. Puiseux.

Date.	Temps moyen	•		Nombre de	•	Log. fact.		Log. fact.
1914.	de Marseille.	$\Delta R$ .	ΔΦ.	comp.	R apparente.	parall.	P apparente.	parall.
Avril 4	. 13.42.6	-о.38,41	+2'.24',6	15:5	16.30.30,46	<del></del> 1,327	96. 8.59, i	-o,817

### Position de l'étoile de comparaison.

Gr.	A moyenne 1914,0.	Réduction au-jour,	# moyenne 1914,0.	Réduction au jour.	Autorité.
8,0	16.31. 7,02	+ i,85	96.6.17,1	+17",4	5739 A. G. Wien-Ottakring

La comète a l'apparence d'une nébulosité diffuse, oblongue et irrégulière; elle est très faible et à la dernière limite de visibilité pour l'instrument, malgré un ciel très pur. ASTRONOMIE. — Observation de la comète Kritzinger (1914 a), faite à l'Observatoire de Marseille au chercheur de comètes. Note de M. Coggia, présentée par M. P. Puiseux.

Dates. 1914.	Temps moyen de Marseille.	Δ <u>/</u> R.	<b>Δ</b> .Φ.	Nombre de comp.	R apparente.	Log. fact.	P apparente.	Log. fact.
Mars 31	15.59.40°	+1.16,27	-6'.11",9	15:8	16.18.55,43	+ <del>2</del> ,451	98.26.25,3	-o,838
			Gran	deur : 1	2 <sup>m</sup>	-		-

### Position de l'étoile de comparaison.

Gr.	A moyenne, 1914,0.	Réduction au jour.	@ moyenne, 1914,0.	Réduction au jour.	Autorités.
7,5	16.17.37,35	+1,81	98.32.20,4	+16,"8	5677 Wien-Ottakring

La comète offre l'aspect d'une nébulosité oblongue, irrégulière, sans point brillant ni condensation. Elle est très faible et à l'extrême visibilité de limite pour le chercheur.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — Sur le spectre de la chromosphère. Note de MM. P. Salet et Millochau, présentée par M. Maurice Hamy.

Nous avons pu faire, au spectrographe du grand équatorial coudé, des photographies du spectre de la chromosphère en vue de rechercher l'effet Stark produit par l'influence possible du champ électrique solaire. Dans ce but, nous avons projeté sur la fente l'image du bord solaire dédoublée par un rhombe de spath. Les raies  $H_{\beta}$  et  $H_{\gamma}$  donnant, dans l'expérience de Stark, un groupe central et des raies extérieures polarisés dans deux directions rectangulaires, les raies des deux spectres solaires ainsi obtenus devraient différer de largeur et d'apparence s'il y avait un effet Stark sensible dans la chromosphère. Or, avec une dispersion de 10 U.A par millimètre pour  $H_{\gamma}$  et une fente de 20<sup> $\mu$ </sup>, les raies chromosphériques, en dehors du disque, ont presque exactement la même apparence dans les deux spectres. Ce fait prouve que le nouvel effet Stark est très faible dans le Soleil. L'emploi d'une dispersion plus forte et l'extension de la méthode aux taches solaires, au-dessus desquelles le champ électrique peut être beaucoup plus considérable, seraient à essayer.

MÉCANIQUE CÉLESTE. — Distribution de la poussière cosmique dans le plan invariable du système solaire. Note de M. B. Fessenkoff, présentée par M. P. Appell.

Les observations montrent que l'espace planétaire est rempli par la poussière cosmique, sillonnant les régions célestes sous forme de courants météoriques. Ces courants qui, dans la plupart des cas, sont distribués à peu près uniformément le long de leurs orbites, représentent les restes des comètes périodiques, captées autrefois par les planètes. On peut s'attendre à un nombre extrêmement grand de courants météoriques, accumulés dans notre système solaire depuis des millions d'années. En raison de cela, il est possible d'étudier l'ensemble de ces courants, quoique leurs orbites prises isolément soient absolument inconnues.

Pour trouver la distribution de la poussière cosmique dans le plan invariable, j'introduis les propositions suivantes :

- 1° La vitesse d'une comète parabolique en dehors de la zone d'activité du Soleil peut être orientée d'une façon quelconque.
- 2° Le genre de l'orbite d'une comète devenue périodique est indépendant de sa masse.
- 3° L'ensemble des poussières cosmiques n'accuse pas de changement périodique.

Considérons l'ensemble des orbites elliptiques définies par les éléments a, p qui sont situées uniformément autour du Soleil. Soit  $\beta$  l'angle entre les axes de deux orbites quelconques. Donnons à  $\beta$  un accroissement  $\Delta\beta$ . L'élément de l'orbite compris entre deux points d'intersection voisins est le suivant :

$$\Delta l = \frac{r \Delta \beta}{2 \sin \alpha},$$

 $\alpha$  étant l'angle entre le rayon vecteur et la tangente à l'orbite; r, distance du Soleil.

Ceci montre que si la masse est distribuée uniformément le long de l'orbite, la densité doit varier proportionnellement à

$$\frac{\sin^2\alpha}{r^2}$$
.

En réalité, en raison de 3°, la quantité de masse distribuée sur l'élément de l'orbite décrit dans l'unité de temps reste la même.

Cet élément est le suivant :

$$\Delta l = \frac{\sqrt{f\mu p}}{r \sin \alpha}.$$

Il en résulte que la quantité de masse distribuée sur l'unité de longueur est

$$k \frac{r \sin \alpha}{\sqrt{f \mu \rho}}$$

où k est un facteur à déterminer.

Déterminons k de façon que la masse distribuée le long de l'orbite soit égale à M, quantité indépendante des éléments d'après  $2^{\circ}$ .

Nous aurons

$$k=\frac{\mathrm{M}}{a^{\frac{3}{2}}},$$

en négligeant les facteurs constants pour toutes les orbites.

La densité dans l'ensemble des orbites considérées est donc la suivante :

$$D = \frac{M}{\alpha^{\frac{3}{2}}} \frac{r \sin \alpha}{\sqrt{\rho}} \frac{\sin^2 \alpha}{r^2},$$

à un facteur constant près. On peut rejeter M et prendre tout simplement

$$D = \frac{\sin^3 \alpha}{\sqrt{p} \, a^{\frac{3}{2}} r},$$

οù

$$\sin\alpha = \sqrt{\frac{ap}{(2a-r)r}}.$$

Considérons une comète parabolique ayant une distance périhélie q et traversant l'orbite de Jupiter, supposée dans le même plan (qui peut être pris pour le plan invariable) à la distance h de la planète. Nous avons

$$q = \cos^2 \omega$$
,

où  $\omega$  est l'angle entre les deux orbites dans le point d'intersection; le rayon de l'orbite de Jupiter est pris pour l'unité. En introduisant

$$s^2 = 3 - 2\sqrt{2}\cos\omega,$$

nous avons le grand axe de l'orbite nouvelle par

$$4a = \frac{1 + \left(\frac{h}{m}\right)^2 2 s^2 \sin^2 \omega}{\sqrt{2} \cos \omega - 1 + \frac{h}{m} 2 s \sin^2 \omega},$$

la masse du Soleil étant prise pour l'unité; m, la masse de Jupiter, est égale à  $\frac{1}{1047}$ .

Le critérium de Tisserand fournit la relation

$$\frac{1}{a} + 2\sqrt{p} = 2\sqrt{2q},$$

d'où nous tirons p. Ainsi la densité D peut être calculée pour chaque valeur de q et de h. La probabilité de q est égale à  $\frac{1}{\sqrt{q}}$  à un facteur près, comme je l'ai déjà montré ('). La probabilité de h reste constante pour toutes les valeurs de h.

Donc la densité dans l'ensemble de toutes les orbites est donnée par l'expression

$$\int\!\!\int\!\frac{\mathrm{D}}{\sqrt{q}}dq\,dh.$$

En appliquant les procédés connus de l'intégration mécanique, j'ai calculé cette intégrale pour tous les a positifs et pour tous les sin  $\alpha$  positifs et inférieurs ou égaux à l'unité. Les résultats peuvent être résumés dans la petite Table ci-après:

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Exemples de fonctions dérivées. Note (2) de M. Arnaud Denjoy, transmise par M. Émile Picard.

Appelons épaisseur d'un ensemble E sur un segment ab, le rapport de la mesure de la partie de E située sur ab à la longueur ab, épaisseur de E en M, la limite, si elle existe de l'épaisseur de E sur un segment  $\alpha\beta$  contenant M, quand  $\alpha\beta$  tend vers M. On sait que l'épaisseur d'ensemble est égale à un en chacun de ses points, sauf éventuellement en ceux d'un ensemble de mesure nulle.

Nous dirons qu'une fonction f(x) est approximativement continue en un point  $x_0$ , si, quel que soit  $\varepsilon$ , l'ensemble E des points où l'on a

$$|f(x)-f(x_0)|<\varepsilon$$

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 158, p. 541.

<sup>(2)</sup> Transmise dans la séance du 30 mars 1914.

a une épaisseur égale à un en  $x_0$ . f sera dite approximativement continue dans un intervalle, si elle l'est en chaque point de l'intervalle.

Une propriété importante de ces fonctions est que toute fonction continue

de l'une d'elles est encore approximativement continue.

Supposons f bornée. Il est visible que l'intégrale besgienne de f dans un intervalle  $\alpha\beta$  entourant  $x_0$  est égale à  $\alpha\beta|f(x_0)+\eta|$ ,  $\eta$  tendant vers zéro avec  $\alpha\beta$ , quelle que soit d'ailleurs la façon dont  $\alpha$  et  $\beta$  séparément tendent vers  $x_0$ . De là ce théorème : Une fonction bornée approximativement continue est une fonction dérivée. Et de même, si une dérivée bornée est approximativement continue, toute fonction continue de cette dérivée est, elle aussi, une fonction dérivée.

Je vais donner des exemples très généraux de fonctions prenant les deux signes dans tout intervalle, mais approximativement continues et bornées, donc partout identiques à des dérivées de certaines fonctions continues (1).

Soit un ensemble dénombrable de points  $a_n$  partout dense sur un intervalle ab. Considérons la série

$$\sum_{1}^{\infty} \frac{A_n}{\sqrt[n]{|x-a_n|}} = \sum_{1}^{n} u_n(x).$$

Si les  $A_n$  sont des constantes positives, la série précédente n'est nulle part convergente si la série  $A_n$  ne l'est pas. Je dis que si  $A_n$  converge, la série  $u_n(x)$  converge partout, sauf en un ensemble de mesure nulle. En effet, l'intervalle où  $u_n$  surpasse  $2A_n$  a pour milieu  $a_n$  et pour longueur  $\frac{1}{2^{n-1}}$ . Donc l'ensemble  $\omega_p$  des points x où l'on a au moins une fois pour n > p,  $u_n > 2A_n$  a une mesure totale inférieure à  $\frac{1}{2^{p-1}}$ . L'ensemble des x où l'on a une infinité de fois  $u_n > 2A_n$  est l'ensemble commun aux  $\omega_p$ . Il a donc une mesure nulle. Ajoutons-lui les points  $a_n$ . En tout point  $\xi$  du complémentaire  $\Omega$  de l'ensemble total obtenu, les  $u_n$  sont tous finis et à partir d'un certain rang tous inférieurs à  $2A_n$ . Les  $u_n$  convergent donc en  $\xi$ . Je désigne par  $g(\xi)$  la somme de la série  $u_n(\xi)$ . g(x) sera  $+\infty$  aux points étrangers à  $\Omega$ .

Je dis que g(x) est approximativement continue en tout point  $\xi$  de  $\Omega$ . Soit  $\varepsilon$  un nombre positif. Montrons que pour tout nombre donné  $\eta$ , il est possible d'entourer  $\xi$  d'un intervalle  $\xi - \alpha$ ,  $\xi + \alpha$  où l'ensemble des points

tels que  $|g(x) - g(\xi)| > \varepsilon$  ait une mesure inférieure à  $2\eta\alpha$ .

<sup>(1)</sup> Voir Köpeke, Math. Ann., 1887, ...

D'abord, g(x) est semi-continue inférieurement en  $\xi$ , autrement dit il existe un intervalle ayant  $\xi$  pour milieu et où  $g(x) > g(\xi) - \varepsilon$  en tout point.

En effet, la série  $u_n(\xi)$  étant convergente, nous pouvons prendre p assez grand pour que  $u_{p+1}(\xi)+\ldots<\frac{\varepsilon}{2}$ . Alors,  $g(\xi)<\sum_1^p u_n(\xi)+\frac{\varepsilon}{2}$ . Or, les  $\xi$  étant distincts des  $a_n$ , la fonction  $\sum_1^p u_n(x)$  est continue en  $\xi$ . Je peux alors déterminer un intervalle de milieu  $\xi$  et où  $\sum_1^p u_n(x)>\sum_1^p u_n(\xi)-\frac{\varepsilon}{2}$ . Or on a toujours  $g(x)>\sum_1^p u_n(x)$ . En réunissant ces inégalités, on établit la semi-continuité inférieure de g(x).

Montrons donc qu'il existe un intervalle  $\xi - \alpha$ ,  $\xi + \alpha$  où l'ensemble des points définis par  $g(x) - g(\xi) > \varepsilon$  a une mesure inférieure à  $2\eta\alpha$ . Examinons l'ensemble des points x où l'on a  $u_n(x) > 2u_n(\xi)$ . C'est l'intervalle défini par l'inégalité :  $|x - a_n| > \frac{|\xi - a_n|}{2^n}$ . Déterminons r indépendamment de x par l'inégalité  $\frac{1}{2^{r-1}} < \eta$ , et choisissons q supérieur à r et tel que  $u_{q+1}(\xi) + \ldots < \frac{\varepsilon}{4}$ . L'expression  $\sum_{i=1}^{q} u_n(x)$  est continue en  $\xi$ . Je peux donc déterminer un intervalle j, soit  $\xi - \alpha$  à  $\xi + \alpha$ , où en tout point x,  $\sum_{i=1}^{q} u_n(x) < \sum_{i=1}^{q} u_n(\xi) + \frac{\varepsilon}{2}$ . Supposons qu'en un point y intérieur à cet intervalle on ait  $u_m(y) > 2u_m(\xi)$ . La partie commune à j et à l'intervalle de centre  $a_m$  où l'on a  $u_m(x) > 2u_m(\xi)$  est certainement inférieure à  $\frac{\alpha}{2^{m-1}}$ . Donc l'ensemble des points y intérieurs à j et où, pour au moins une valeur de m supérieure à q, on a  $u_m(y) > 2u_m(\xi)$ , est inférieur en mesure à  $\frac{\alpha}{2^{q-2}} < 2\eta\alpha$ . Or, en tout autre point x de j, on a, pour toute valeur de m

supérieure à q,  $u_m(x) \leq 2 u_m(\xi)$ ; donc  $\sum_{q+1}^{\infty} u_m(x) < \frac{\varepsilon}{2}$ . Donc enfin

$$g(x) = \sum_{1}^{\infty} u_m(x) < \sum_{1}^{q} u_n(\xi) + \varepsilon < g(\xi) + \varepsilon$$

en un ensemble d'épaisseur sur j supérieure à  $1-\eta$ .

En résumé, la fonction g(x) est partout approximativement continue, on en déduit sans peine que la fonction  $G(x) = e^{-g(x)}$  comprise entre zéro et un, nulle au complémentaire de  $\Omega$  est une fonction dérivée s'annulant dans tout intervalle, et jamais négative.

La fonction  $u^{\alpha+i\beta}$ , où  $\alpha$  est positif et  $\beta$  réel, étant continue en u, positif ou nul et d'argument nul, la fonction  $[G(x)]^{\alpha+i\beta}$  est une fonction dérivée dont la partie réelle et la partie imaginaire prennent évidemment les deux signes dans tout intervalle.

Si la série  $u_n + iv_n$  est absolument convergente,  $u_n$  étant toujours positif et  $v_n$  non nul, quelle que soit la répartition sur un segment fini des points  $a_n$ , les

fonctions 
$$e^{-\sum_{i=1}^{n} \frac{u_{n}+i\nu_{n}}{1}}$$
,  $\prod_{i=1}^{\infty} |x-a_{n}|^{\frac{u_{n}+i\nu_{n}}{1}}$  ont pour parties réelles et pour parties

imaginaires des fonctions dérivées bornées, prenant les deux signes dans tout intervalle contenant au moins un point  $a_n$ .

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur la forme intégrale des équations de Monge-Ampère. Note de M. A. Buhl, transmise par M. Émile Picard.

Dans ma Note du 2 février, j'ai dit que toute équation de Monge-Ampère pouvait se mettre sous la forme intégrale

et je consacrerai un prochain Mémoire à l'étude d'une telle transformation. Celle-ci dépendant d'une méthode générale, il peut paraître théoriquement superflu de l'appliquer à de nombreuses équations dès qu'on l'a fait pour quelques-unes. Mais les résultats explicites ont cependant des intérêts divers, les équations (1) pouvant contenir des éléments arbitraires qui, suivant les cas, n'ont point explicitement la même forme. Je ne puis mieux faire que de citer un exemple qui est l'un des plus intéressants que je possède actuellement.

Soient les surfaces applicables sur la surface z = f(x, y). Elles satisfont à une équation de Monge-Ampère donnée par M. G. Darboux (Surfaces, t. III, p. 262). Pour équation (1) correspondante, en posant

$$\rho = 1 + f_x^2 + f_y^2$$

on a

$$\begin{split} \int \int_{\Gamma} p^2 \left[ \frac{\partial}{\partial x} (\mu f_x f_{yy}) + \frac{\partial}{\partial y} (\mu f_y f_{yy} - 2\mu \rho_y - \mu_y \rho) \right] dx \, dy \\ &+ 2 \int \int_{\Gamma} pq \left[ \frac{\partial}{\partial x} (\mu f_y f_{yy}) + \frac{\partial}{\partial y} (\mu f_x f_{xx}) + \frac{\partial^2}{\partial x \, \partial y} (\mu \rho) \right] dx \, dy \\ &+ \int \int_{\Gamma} q^2 \left[ \frac{\partial}{\partial x} (\mu f_x f_{xx} - 2\mu \rho_x - \mu_x \rho) + \frac{\partial}{\partial y} (\mu f_y f_{xx}) \right] dx \, dy \\ &+ 2 \int \int_{\Gamma} \mu (f_{xx} f_{yy} - f_{xy}^2) (p^2 + q^2 - 1) \, dx \, dy \\ &= \int_{\gamma} \left[ p (\mu \rho)_y - q (\mu \rho)_x \right] dz + \int_{\gamma} \mu \rho (q \, dp - p \, dq) \\ &+ \int_{\gamma} \mu \left[ (p^2 f_{yy} - q^2 f_{xx}) (f_y dx + f_x dy) + 2 pq (f_y f_{yy} \, dy - f_x f_{xx} \, dx) + 2 f_{xy} (p^2 f_x \, dx - q^2 f_y \, dy) \right]. \end{split}$$

Or, ce qui me semble le plus intéressant dans cette équation est que  $\mu$  y représente une fonction arbitraire de x et y.

On jugera encore mieux de la nature de ce résultat en voyant ce qu'il devient dans le cas des surfaces développables. On peut prendre alors f = o, d'où  $\rho = 1$ , et l'égalité précédente se réduit à

$$\int\!\!\int_{\Gamma} (p^2 \mu_{xy} - 2pq \, \mu_{xy} + q^2 \mu_{xx}) \, dx \, dy = \int_{\gamma} (q \, \mu_x - p \, \mu_y) \, dz + \int_{\gamma} \mu(p \, dq - q \, dp),$$

 $\mu$  étant toujours fonction arbitraire de x et y. Si l'on réduit cette fonction à une simple constante, il reste

$$\int_{\gamma} (p \, dq - q \, dp) = 0,$$

ce qui exprime que p et q sont liés par une relation. Ce dernier fait n'est exprimé que d'une manière par l'équation aux dérivées partielles

$$\dot{r}t - s^2 = 0$$
;

il l'est d'une infinité par l'équation intégrale correspondante.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur les points critiques des fonctions inverses des fonctions entières. Note de M. A. Hurwitz, présentée par M. Émile Picard.

Ce n'est que tout récemment que j'ai lu dans le Livre de M. Zoretti, Leçons sur le prolongement analytique (Paris, 1911, p. 103) les remarques au sujet de la première de mes deux Notes sur les points critiques des fonctions inverses que j'ai publiées en 1906 et 1907 dans ces Comptes rendus. Or ces remarques étant basées sur un malentendu il me semble bon d'éclaircir le passage de ma Note dont il s'agit. Je ne saurais le faire d'une meilleure façon qu'en citant, avec la permission de M. Zoretti, l'explication qu'il a bien voulu me donner de son malentendu. Voici ce que M. Zoretti m'a écrit : « Je n'avais pas compris exactement le sens que vous donniez à cette phrase « on peut faire tendre z vers l'infini de façon que » f(z) tende vers un evaleur donnée ». Vous voulez dire qu'on donne à z une série de valeurs dont l'infini est le (seul) point limite. Et le mot « continue » que vous employez ensuite s'oppose à cette première façon « discontinue » de faire tendre z vers le point essentiel. Dès lors, il n'y a rien à critiquer à votre Note. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur les fonctions de Green et de Neumann. Note de M. Paul Lévy, transmise par M. J. Hadamard.

1. Il est souvent utile de connaître la nature de la singularité de la fonction de Green  $g_B^A$  ou de la fonction de Neumann  $\gamma_B^A$  relatives à un contour plan C et aux points A et B. Cette question peut être aisément résolue par la remarque que les fonctions

$$\varphi_{B}^{A} = \log \frac{1}{r} - \frac{1}{2\pi} \int_{C} \frac{d(\log \rho \log \rho')}{dn} ds,$$

$$\psi_{B}^{A} = \log \frac{1}{r} + \frac{1}{2\pi} \int_{C} \frac{d(\log \rho \log \rho')}{dn} ds$$

(r désignant la distance AB,  $\rho$  et  $\rho'$  les distances respectives de A et B à un point mobile du contour, et ds l'arc décrit par ce point) sont telles que les différences  $g_B^{\Lambda} - \varphi_B^{\Lambda}$  et  $\gamma_B^{\Lambda} - \psi_B^{\Lambda}$  sont des fonctions holomorphes des points A et B dans toute la région intérieure au contour C et sur ce contour.

Ce résultat s'établit aisément en observant, d'une part que ces différences sont des fonctions harmoniques régulières du point B, A étant un point fixe intérieur au contour; d'autre part que, lorsque B vient en un point M du contour, les quantités  $g_{\rm M}^{\Lambda} - \varphi_{\rm M}^{\Lambda}$  et  $\frac{d}{dn}(\gamma_{\rm M}^{\Lambda} - \psi_{\rm M}^{\Lambda})$  sont des fonctions holomorphes des points A et M.

On peut obtenir un résultat analogue pour la fonction de Green d'ordre 2,  $G_B^{\Lambda}$ . La différence  $G_B^{\Lambda} - r^2 \varphi_B^{\Lambda}$  est une fonction holomorphe des deux points A et B.

130

- 2. Dans le cas de l'espace, il n'est pas possible d'obtenir des résultats aussi simples. La formule de Green ramène aisément le problème à l'étude des fonctions  $\frac{d}{dn}g_{M}^{\Lambda}$  et  $\gamma_{M}^{\Lambda}$ , M étant un point de la surface considérée.
- M. Cisotti (Rend. del Circ. mat. Palermo, 1911) a formé une expression asymptotique de  $\gamma_{M}^{\Lambda}$  telle que la différence entre  $\gamma_{M}^{\Lambda}$  et cette expression reste finie ainsi que ses dérivées premières. La méthode de M. Cisotti peut être étendue au cas où l'on cherche une expression asymptotique telle que la différence entre  $\gamma_{M}^{\Lambda}$  et cette expression reste finie ainsi que ses dérivées jusqu'à un ordre donné quelconque. J'ai obtenu le même résultat par une méthode entièrement différente, dont je vais indiquer l'application à l'étude asymptotique de  $\frac{d}{dn}g_{M}^{\Lambda}$ .

Considérons la fonction  $\varphi(A, M)$  définie par les conditions d'être une fonction harmonique de A, de prendre sur la surface étudiée S les mêmes valeurs que  $-\frac{d}{dn}\left(\frac{1}{r}\right)$ , (r désignant la distance AM), et que le produit  $r\varphi(A, M)$  reste fini à l'intérieur de S. On démontre aisément qu'il existe une telle fonction et une seule. Formons l'intégrale

$$\frac{1}{2\pi} \int \int_{S} \left[ \frac{d\frac{1}{r}}{dn} + \varphi(\mathbf{A}, \mathbf{M}) \right] f(\mathbf{M}) d\omega,$$

 $d\omega$  étant l'élément d'aire décrit par le point M. Elle représente une fonction harmonique du point A, égale à f(A) sur la surface. On en déduit que

$$\frac{dg_{\rm M}^{\rm A}}{dn} = 2\frac{d\frac{\rm I}{r}}{dn} + 2\varphi({\rm A,M}),$$

de sorte qu'on est ramené à l'étude de  $\phi(A,M)$ .

Or on peut obtenir un développement de la forme

(1) 
$$\varphi(A, M) = v_{-1} + v_0 + ... + v_p + R_{p+1},$$

les fonctions  $v_i$  et  $R_i$  étant finies ainsi que leurs dérivées jusqu'à l'ordre i, et les fonctions v étant des fonctions élémentaires faciles à former. Commençons par observer que, si l'on a obtenu un pareil développement par un procédé quelconque, il suffit, pour vérifier que  $R_{p+1}$  jouit bien de la propriété indiquée, de vérifier que les valeurs de  $R_{p+2}$  sur la surface sont finies ainsi que leurs dérivées jusqu'à l'ordre p+2. Il en est alors de même

à l'intérieur des dérivées de cette fonction jusqu'à l'ordre p+1 et de celles de  $R_{p+1}=\rho_{p+1}+R_{p+2}$ . Les valeurs de  $\varphi(A,M)$  sur la surface étant connues, par la définition même de cette fonction, on conçoit qu'il est facile d'obtenir un développement en série de la forme (1) sur la surface, et si les termes de ce développement sont les valeurs sur la surface de fonctions harmoniques simples, le problème posé sera résolu.

Or ce résultat peut être obtenu par l'introduction des fonctions harmoniques de la forme

 $U_p = u_p \log(r + \hat{z}) + h_p,$ 

l'axe Oz étant la normale à S en M, z étant compté positivement à partir de M vers l'intérieur,  $u_p$  et  $h_p$  étant des polynomes homogènes de degré p en r et z, et le premier de ces polynomes ne contenant que des puissances paires de r. Par ces propriétés,  $u_p$  est déterminé à un facteur constant près et  $h_p$  à un multiple près de  $u_p$ . En déterminant convenablement ces paramètres, on a  $\frac{du_p}{dz} = u_{p-1}$ ,  $\frac{dU_p}{dz} = U_{p-1}$  et  $\frac{dU_0}{dz} = \frac{1}{r}$ , relations qui facilitent l'étude de ces fonctions.

Les fonctions  $v_i$  que nous nous sommes proposé d'obtenir peuvent être aisément obtenues par des combinaisons linéaires de fonctions  $U_p$  en nombre fini et de leurs dérivées par rapport aux coordonnées du point A.

## Observations au sujet de la Note précédente; par M. HADAMARD.

La Communication de M. Paul Lévy résout avec une élégance et une simplicité vraiment inattendues, pour le plan, une question qui avait toujours gardé un caractère un peu mystérieux.

La solution suivante du même problème, sans prétendre à rivaliser, à aucun égard, avec le résultat si remarquable qui précède, mérite peut-être d'être signalée.

Soient

$$(1) x = f(t), y = g(t)$$

les équations de la courbe qui limite l'aire donnée au voisinage d'un point déterminé P de cette courbe; supposons cette courbe analytique, toujours au voisinage de P, de sorte que f, g sont des fonctions holomorphes. Il en sera de même de

(2) 
$$x+iy=z=\mathbf{F}(t)=f(t)+ig(t)$$

et même [f'(t)] et g'(t) ne devant pas, comme on sait, être simultanément nuls en P de la fonction inverse

(3) 
$$t + iu = \Phi(z) = \varphi(x, y) + i\psi(x, y),$$

(3) définit une représentation conforme dans laquelle l'arc du contour considéré qui avoisine le point P, est transformé en un segment de l'axe réel (1). Sur l'aire ainsi transformée, la fonction de Green relative aux points  $(t_1, u_1)$ ,  $(t_2, u_2)$  est de la forme

(4) 
$$\log \frac{1}{\sqrt{(t_1-t_2)^2(u_1-u_2)^2}} - \log \frac{1}{\sqrt{(t_1-t_2)^2+(u_1+u_2)^2}} + G(t_1, t_2, u_1, u_2),$$

G étant holomorphe (au voisinage du point qui correspond à P) par rapport aux quatre variables qu'il contient, en vertu d'un théorème que j'ai précédemment établi (2).

La formule (4), qui donne également la fonction de Green pour l'aire primitive (3), donne la solution du problème posé, solution qui met bien en évidence le théorème en question (à savoir que la partie singulière de la solution dépend exclusivement de la forme de la courbe dans sa partie infiniment voisine de P.), puisque  $t_1, u_1, t_2, u_2$  se développent en séries ordonnées suivant les puissances de  $x_1 - x_0, y_1 - y_0, x_2 - x_0, y_2 - y_0$ , en désignant par  $x_0, y_0$  les coordonnées de P et par  $x_1, y_1, x_2, y_2$  celles des deux points A, B qui figurent dans la fonction de Green, les coefficients de ces développements pouvant se calculer (à l'aide de méthodes classiques du calcul différentiel) lorsqu'on donne ceux des développements de Taylor de f(t), g(t).

Le problème hydrodynamique se ramenant immédiatement, comme on sait, au problème de Dirichlet lorsqu'on est dans le plan, cette méthode s'étend sans difficulté à la fonction de Neumann.

En ce qui concerne la solution même de M. P. Lévy, il peut être utile de remarquer que, si le contour C est convexe, le signe de la différence  $g_B^{\Lambda} - \varphi_B^{\Lambda}$  est également connu.

<sup>(1)</sup> On peut toujours supposer l'aire donnée assez petite pour que la transformation (3) y soit bien indiquée. Il suffit de remplacer la portion de contour non adjacente à A par une autre. Ceci n'altère pas la solution, à cause du théorème cité dans le texte. (Voir la Note ci-dessous.)

<sup>(2)</sup> Mémoires des Savants étrangers, 1907.

<sup>(3)</sup> Le premier terme peut être remplacé par  $\log \frac{1}{\sqrt{(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2}}$ , la différence étant holomorphe.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur les zéros de la fonction ζ(s) de Riemann. Note de M. G.-H. Hardy, transmise par M. J. Hadamard.

1. MM. H. Bohr et E. Landau ont donné tout récemment (¹) la démonstration que la plupart des zéros complexes de  $\zeta(s)$  sont situés, quel que soit  $\delta$  positif, dans le domaine  $\frac{1}{2} - \delta < \sigma < \frac{1}{2} + \delta$ . Je me propose maintenant de démontrer que, parmi les zéros de  $\zeta(s)$ , il y en a une infinité sur la droite  $\sigma = \frac{1}{2}$  (²).

Je pars d'une formule connue de M. Cahen (3), savoir

$$e^{-y} = \frac{1}{2\pi i} \int_{k-i\infty}^{k+i\infty} \Gamma(u) y^{-n} du \qquad [\Re(y) > 0, k > 0];$$

d'où l'on déduit immédiatement

$$1 + \frac{1}{\pi i} \int_{k-i\infty}^{k+i\infty} \Gamma(u) y^{-n} \zeta(2u) du = 1 + 2 \sum_{1}^{\infty} e^{-n^2 y} \qquad \left(k > \frac{1}{2}\right).$$

Je prends maintenant pour chemin d'intégration la droite  $\sigma = \frac{1}{4}$ . En faisant application du théorème de Cauchy et des formules de Riemann

$$\frac{s(s-1)}{2}\Gamma\left(\frac{s}{2}\right)\pi^{-\frac{s}{2}}\zeta(s) = \xi(s) = \xi\left(\frac{1}{2} + ti\right) = \Xi(t),$$

où  $\Xi(t)$  est réelle pour t réel, on est conduit à l'équation

(1) 
$$1 + \sqrt{\frac{\pi}{y}} - \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\pi}{y}\right)^{\frac{1}{k} + ti} \frac{\Xi(2t)}{\frac{1}{4} + 4t^2} dt = 1 + 2 \sum_{1}^{\infty} e^{-n^2 y}.$$

Dans cette équation, je pose  $y = \pi e^{i\alpha}$ , où  $-\frac{1}{2}\pi < \alpha < \frac{1}{2}\pi$ , et

$$e^{-y} = e^{-\pi \cos \alpha - i\pi \sin \alpha} = e^{\pi i \tau} = q = \rho e^{i\Phi};$$

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 12 janvier 1914.

<sup>(2)</sup> J'ai communiqué déjà ce résultat à la Société mathématique de Londres (séance du 12 mars 1914).

<sup>(3)</sup> Thèse (Annales École Normale supérieure, 1894, p. 99). Cette formule a été retrouvée par M. Mellin (Acta Soc. Fennicæ, t. XX, nº 7, 1895, p. 6) qui en a fait des applications intéressantes.

et j'obtiens la formule.

(2) 
$$\int_{0}^{\infty} \frac{(e^{\alpha t} + e^{-\alpha t}) \Xi(2t)}{\frac{1}{4} + 4t^{2}} dt = \pi \cos \frac{1}{4} \alpha - \frac{1}{2} \pi e^{\frac{1}{4}i\alpha} F(q),$$

οù

$$F(q) = \iota + 2\sum_{1}^{\infty} q^{n^2} = \Im_3(0, \tau).$$

Enfin, en différentiant 2p fois par rapport à  $\alpha$ , on a

(3) 
$$\int_0^{\infty} \frac{(e^{\alpha t} + e^{-\alpha t}) t^{2p} \Xi(2t)}{\frac{1}{4} + 4t^2} dt = \frac{(-1)^p \pi}{4^{2p}} \cos \frac{1}{4} \alpha - \left(\frac{d}{d\alpha}\right)^{2p} \left[\frac{1}{2} \pi e^{\frac{1}{4}i\alpha} F(q)\right].$$

2. Je vais me servir maintenant d'un lemme tiré de la théorie des fonctions elliptiques. Je suppose que  $\alpha$  tende vers  $\frac{1}{2}\pi$ , de sorte que q tende vers -1 suivant un chemin tangent au rayon  $\Phi = \pi$ . Cela étant, je dis que le dernier terme de l'équation (3) tend, quel que soit p, vers la limite zéro. Pour cela, il suffit évidemment que toutes les fonctions

$$\left(\frac{d}{dy}\right)^{2p} \mathrm{F}(q) = 2\sum_{1}^{\infty} n^{4p} q^{n^2}$$

tendent vers zéro. Mais cette dernière proposition se déduit comme corollaire des théorèmes généraux qu'on doit à MM. Bohr et Marcel Riesz, au sujet de la sommabilité des séries de Dirichlet.

La série

$$1^{-s} + 0 + 0 - 4^{-s} + 0 + 0 + 0 + 0 + q^{-s} + 0 + \dots,$$

convergente pour  $\sigma > 0$ , représente la fonction

$$(1-2^{1-2s})\zeta(2s),$$

régulière dans tout le plan et d'ordre fini dans tout demi-plan  $\sigma > \sigma_0$ . La série est donc sommable, pour toute valeur de s, par les moyennes de Cesàro d'ordre assez élevé; et pour s entier négatif, elle a la somme

$$(1-2^{1-2s})\zeta(2s)=0.$$

3. Il s'ensuit que, quand  $\alpha$  tend vers  $\frac{1}{2}\pi$ , l'intégrale (3) tend vers la limite  $\frac{(-1)^p\pi}{4^{2p}}\cos\frac{1}{8}\pi$ . Supposons maintenant que  $\Xi(2t)$  garde un signe

pour t > T > 1, par exemple le signe positif. Alors on a, par un théorème connu,

(4) 
$$\int_{0}^{\infty} \frac{\left(e^{\frac{1}{2}\pi t} + e^{-\frac{1}{2}\pi t}\right)t^{2p}\Xi(2t)}{\frac{1}{4} + 4t^{2}} dt = \frac{(-1)^{p}\pi}{4^{2p}}\cos\frac{1}{8}\pi.$$

Soit p impair. On a

$$\int_{\mathbf{T}}^{\infty} < -\int_{0}^{\mathbf{T}} < \mathbf{K} \mathbf{T}^{2p},$$

où K est indépendant de p. Mais cela est impossible. Il y a en effet, d'après notre hypothèse, un nombre  $\delta$  positif tel que  $\Xi(2t) > \delta$ , pour 2T < t < 2T + 1. Donc

(6) 
$$\int_{T}^{\infty} > \int_{2T}^{2T+1} > \delta K_{1}(2T)^{2p},$$

où  $K_1$ , comme  $K_2$ , est positif et ne dépend nullement de p. Enfin, des inégalités (5) et (6) je tire

$$\delta K_1 2^{2p} < K;$$

donc, pour p assez grand, une contradiction.

CHRONOMÉTRIE. — Sur les courbes terminales des spiraux; influence des termes du second ordre. Note (1) de M. M. MOULIN, présentée par M. G. Bigourdan.

I. Dans une Note du 8 septembre 1913, j'ai indiqué que les courbes terminales des spiraux doivent satisfaire non seulement à la condition de Phillips, mais aussi à une deuxième condition annulant les termes du second ordre

$$\int_0^l s \, x \, ds = \mathbf{R}^2 \, l \qquad \text{et} \qquad \int_0^l s \, y \, ds = \mathbf{R}^3,$$

La condition de Phillips assigne une position déterminée au centre de gravité de la courbe. Je me propose de montrer que la seconde condition assigne également une position déterminée à un centre de gravité.

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 30 mars 1914.

II. Considérons un fil ayant la forme de la courbe terminale, mais dont la section σ augmente proportionnellement à la longueur s comptée, comme précédemment, à partir du piton

$$\sigma = A s$$

Soient m la masse de l'unité de volume, M la masse totale, les coordonnées  $(X_g, Y_g)$  du centre de gravité de ce fil sont fournies par les relations

$$\mathbf{M}\mathbf{X}_{g} = m \int_{0}^{t} \ddot{x} \, \sigma \, ds = m \, \mathbf{A} \int_{0}^{t} x \, s \, ds$$

et

$$MY_g = m \int_0^t y \sigma ds = m \Lambda \int_0^t y s ds;$$

or, si e est le volume total du fil, on a

$$M = mv = m \int_0^l \sigma \, ds = m A \int_0^l s \, ds = m A \frac{l^2}{2}.$$

D'où il résulte

$$X_{S} = \frac{2}{l^{2}} \int_{0}^{l} x \, s \, ds = \frac{2}{l^{2}} \, \mathbb{R}^{2} \, l = 2 \, \frac{\mathbb{R}^{2}}{l},$$

$$Y_g = \frac{2}{l^2} \int_0^l y s \, ds = 2 \frac{R^3}{l^2}.$$

III. J'ai montré également que, si cette condition n'est pas réalisée, le centre de courbure de l'extrémité de la courbe terminale se déplace proportionnellement à  $\alpha^2$ , dans le même sens quel que soit le sens de rotation  $\alpha$ . Les déplacements suivant les deux axes Ox et Oy étant  $q_x\alpha^2$  et  $q_y\alpha^2$ , on a (')

$$q_x L^2 = \int_0^l s \, x \, ds - R^2 \, l$$
 et  $q_y L^2 = \int_0^l s \, y \, ds - R^3$ .

Remplaçant les intégrales par leur valeur en fonction des coordonnées du centre de gravité de la courbe à section croissante, on trouve

$$q_x L^2 = \frac{l^2}{2} \left( X_g - \frac{2R^2}{l} \right), \qquad q_y L^2 = \frac{l^2}{2} \left( Y_g - \frac{2R^3}{l^2} \right).$$

Il est facile de voir que les termes entre parenthèses sont les coordonnées  $\Lambda_x$  et  $\Lambda_y$  du déplacement  $\Lambda$  du centre de gravité à partir de sa position

<sup>(1)</sup> Voir Note du 8 septembre 1913.

théorique et qu'on a finalement

$$q_x = \frac{l^2}{L^2} \frac{\Lambda_x}{2}, \qquad q_y = \frac{l^2}{L^2} \frac{\Lambda_y}{2}.$$

On voit donc que si le centre de gravité de la courbe de section croissante est déplacé d'une quantité  $\Lambda$ , dans une certaine direction, le centre de la première spire se jette dans la même direction d'une quantité  $q\alpha^2$ , où

$$q = \frac{l^2}{L^2} \frac{\Lambda}{2}$$
.

On obtient une relation tout à fait analogue à la relation.

$$k = \frac{l}{L} \lambda$$
,

qui résulte des relations (') données dans la Note citée plus haut et qui s'applique aux termes du premier ordre. Mais le déplacement  $k\alpha$  est ici perpendiculaire au déplacement  $\lambda$  du centre de gravité.

IV. Il est extrêmement pénible de rechercher par le calcul une courbe terminale qui satisfasse à la fois aux deux conditions k = 0 et q = 0. Il faut chercher une courbe qui satisfasse à la première, vérifier si elle satisfait à la seconde, recommencer après avoir corrigé la courbe, etc.

J'ai pu simplifier de beaucoup cette recherche grâce à l'emploi de la balance de M. Guillaume (²). Cette balance se compose, en principe, d'un disque supporté en son centre par une pointe, ce qui lui permet de s'incliner dans toutes les directions. On dispose sur ce disque un fil de plomb et un poids, dont le moment par rapport à la pointe soit égal et opposé au moment de la courbe quand son centre de gravité occupe la position théorique. Il suffit alors de modifier la forme du fil de plomb jusqu'à ce que l'équilibre soit réalisé. Pour les termes du second ordre, j'ai remplacé le fil par une lame de plomb de forme triangulaire (dont la section croît bien proportionnellement à la distance au sommet) placée de champ.

Après de patients essais, j'ai pu trouver une courbe satisfaisant aux deux conditions.

<sup>(1)</sup> Un signe — a été omis dans l'une des formules : au lieu de  $k_y = \frac{l}{L} \Delta x_g$ , lire  $k_y = -\frac{l}{L} \Delta x_g$ .

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, t. 126, 1898, p. 1492.

J'ai fait exécuter cette courbe sur un spiral par M. Tissot, régleur au Laboratoire de Chronométrie de la Faculté des Sciences de Besançon, et j'ai constaté que ce spiral reste bien concentrique à l'axe même pour des rotations du balancier de l'ordre de 360°.

Malheureusement, cette courbe est un peu longue et elle repasse sous le piton, ce qui la rend difficilement utilisable en pratique. Je n'ai pu arriver à une solution pour de petites longueurs; mais cela ne veut pas dire qu'il soit impossible de trouver des courbes plus courtes.

SPECTROSCOPIE. — Sur le poids atomique du nébulium et la température de la nébuleuse d'Orion. Note de MM. H. Bourget, Ch. Fabry et H. Buisson, présentée par M. P. Villard.

Nous avons pu, pendant le dernier hiver, continuer sur la nébuleuse d'Orion les observations de spectroscopie interférentielle commencées en 1911 et 1912 dans des conditions qui avaient seulement permis d'annoncer que la méthode proposée était applicable (¹). On voulait étudier par interférence les diverses radiations monochromatiques émises par la nébuleuse, et, en particulier, mesurer les vitesses radiales aux divers points de l'astre, déterminer avec précision 'les longueurs d'onde des raies inconnues, et, enfin, obtenir la largeur des diverses lignes, d'où l'on peut déduire des renseignements intéressants sur la température de la nébuleuse et sur les poids atomiques des gaz lumineux.

L'appareil interférentiel était installé à l'extrémité du tube du télescope de Foucault de l'Observatoire de Marseille (miroir de 80cm de diamètre et 4m, 50 de foyer). Après avoir formé l'image réelle de la nébuleuse, la lumière pénètre directement dans le dispositif destiné à produire les interférences, qui est combiné de telle manière qu'on ait à la fois, sur la plaque photographique ou dans l'oculaire d'observation visuelle, l'image nette de l'astre et celle des anneaux d'interférence. Les interférences sont produites par un système de deux surfaces faiblement argentées, maintenues parallèles et à une distance invariable par trois cales d'invar. La stabilité de cet ensemble est telle qu'on peut l'installer au bout du télescope qui suit le mouvement diurne, et que, pendant une pose de 2 heures, l'intervalle entre les surfaces argentées reste constant à quelques millièmes de micron près.

La plupart des observations ont été faites par photographie avec des poses de 1 à

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 10 avril 1911; Journal de Physique, juin 1912; As trophy-sical Journal, t. XXXIII, juin 1911, p. 406.

C. R., 1914, 1° Semestre. (T. 158, Nº 14.)

2 heures. Des écrans absorbants permettent, dans chaque cas, d'isoler la radiation qu'on yeut étudier.

Nous n'indiquerons dans la présente Note que les résultats obtenus en étudiant les limites d'interférence.

Hydrogène. — La raie  $H_{\gamma}$  ( $\lambda=4340$ ) donne encore des interférences observables avec une différence de marche de  $4^{mm}$  (ordre d'interférence 9200). La limite d'interférence est un peu supérieure à ce nombre, probablement très voisine de 10000.

Nébulium. — La très forte ligne ultraviolette double 3726-3729 n'est attribuable à aucun gaz connu. Nous avons pu constater que, comme Wright l'avait indiqué (¹), cette raie est bien double, et nous avons mesuré les deux longueurs d'onde, sur lesquelles nous reviendrons plus tard. Pour chercher la limite d'interférence, nous avons opéré sur des épaisseurs de lame d'air de plus en plus grandes, et telles que les deux systèmes de franges coïncident.

Les interférences existent encore pour une différence de marche de 5<sup>mm</sup>,6, c'est-à-dire pour un numéro d'ordre de 15000. La limite est un peu plus élevée, et probablement voisine de 16500.

Poids atomique du nébulium. — La théorie cinétique des gaz conduit au résultat suivant : L'ordre d'interférence limite N est donné en fonction du poids atomique m et de la température absolue T du gaz lumineux par la formule

$$N = 1,22 \times 10^6 \sqrt{\frac{m}{T}}$$

qui a été vérifiée avec une grande précision (2). Pour une même température les limites d'interférence croissent donc comme les racines carrées des poids atomiques.

Les ordres d'interférence limites donnés plus haut montrent que le gaz inconnu qui émet la double ligne ultraviolette a un poids atomique supérieur à celui de l'hydrogène. Un nombre voisin de 3 paraît être la valeur la plus probable du poids atomique de ce gaz.

Une forte raie verte  $(\lambda = 5006)$  est due aussi à un gaz inconnu. Nous n'avons fait jusqu'ici, sur cette radiation, que des observations visuelles,

(1) Astrophysical Journal, t. XVI, 1902, p. 53.

<sup>(2)</sup> H. Buisson et Ch. Fabry, Journal de Physique, juin 1912.

moins sûres que les observations photographiques. On peut, dès à présent, dire que cette raie est émise par un gaz de poids atomique plus grand que celui de l'hydrogène, mais peut-être inférieur au poids atomique du gaz qui émet la raie ultraviolette.

Il est curieux de remarquer que la classification des éléments donnée récemment par Rydberg conduit à admettre, entre l'hydrogène et l'hélium, deux éléments inconnus ayant respectivement les poids atomiques 2 et 3.

Température. — La limite d'interférence de la raie de l'hydrogène permet de calculer la température du gaz lumineux. En admettant pour ce numéro d'ordre limite le nombre 10000, on trouve une température de 15000°. Ce nombre est un maximum: toute cause accessoire, telle que des différences de vitesses radiales de masses gazeuses se projetant au même point, tendant à diminuer la netteté des franges, fera trouver une température trop élevée.

SPECTROSCOPIE. — Sur la détermination des pouvoirs émissifs dans l'infrarouge. Note de M. MAURICE DRECO, transmise par M. Arnaud de Gramont.

La détermination des pouvoirs émissifs dans l'infrarouge, nécessitant l'emploi d'un spectromètre à prisme de fluorine produisant les rayonnements monochromatiques de la substance étudiée et du corps noir, je me suis adressé au prisme à faces courbes de M. Ch. Féry (¹).

Les limites relativement très étendues entre lesquelles peut se trouver compris le pouvoir réflecteur d'une lame plane noircie (²) m'ont déterminé à faire usage comme récepteur d'une surface angulaire comme l'a déjà conseillé le même auteur (³). Le bolomètre ne se prêtant guère à cette condition à laquelle je me suis astreint, j'ai choisi la pile thermo-électrique. Dans le but d'une construction plus facile, celle que j'emploie actuellement ne comporte qu'un élément bismuth-argent.

Celui-ci est réalisé par une lame d'argent de  $o^{mm}$ ,025 d'épaisseur pliée en forme de V de 60° d'angle à laquelle sont soudés sur ses bords quatre fils de bismuth de  $4^{mm}$  de

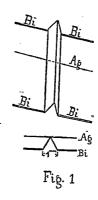
<sup>(1)</sup> CH. FERY, Comptes rendus, 24 janvier 1910.

<sup>(2)</sup> W.-W. Coblentz, Bulletin of the Bureau of Standards, t. IX, 1912. T. ROYDS, Phil. Mag., t. XXI, 1911, p. 167-172.

<sup>(3)</sup> CH. FERY, Comptes rendus, 22 mars 1909.

long sur o<sup>mm</sup>, i de diamètre et à son sommet un fil d'argent de o<sup>mm</sup>, o2 et de g<sup>mm</sup> de long. La lame est recouverte de noir d'acétylène fixé à la gomme laque, cette substance étant celle qui présente le plus faible pouvoir réflecteur pour les différentes longueurs d'onde (voir fig. 1). Cet ensemble constitue la soudure chaude, la soudure froide étant à la masse de laiton supportant le système.

Ce montage permet d'obtenir une température relativement très basse de la soudure froide, et la plus faible épaisseur possible donnée à la soudure chaude qu'a per-



mise la construction (0<sup>mm</sup>,025) réduit particulièrement la masse calorifique de celle-ci. L'élément construit d'après ces indications présente une surface réceptrice de  $(1 \times 8)^{mm^2}$ , sa résistance est de 0,37 ohm. Il est maintenu dans un tube de laiton pourvu d'un oculaire permettant le repérage du spectre et il est protégé de son côté récepteur par une glace en fluorine à faces parallèles.

Asin de légitimer la surface réceptrice relativement grande pour un seul élément, il fallait s'assurer de sa bonne conductibilité. A cet effet, on a spécialement construit une pile munie à l'avant d'un diaphragme pouvant se déplacer parallèlement à l'arête du V et permettant l'exploration de ses dissérentes parties. La même sensibilité a été obtenue en utilisant soit la région médiane de l'élément, soit une surface égale prise à l'une ou l'autre de ses extrémités.

Exposée au rayonnement total d'un étalon Hefner placé à 1<sup>m</sup> et reliée à un galvanomètre de 1,4 ohm de résistance, cette pile, sous la pression atmosphérique, a donné une déviation de 44<sup>cm</sup>, 2 sur une échelle dont le millimètre représente 6 × 10<sup>-10</sup> ampère, soit 5<sup>cm</sup>, 5 par millimètre carré de surface réceptrice, sensibilité supérieure à celles obtenues par les éléments précédemment construits ('). En outre, au cours de recherches, on a fait usage de cet élément pour obtenir les spectres d'énergie d'un corps noir à 1393° vulg. et d'une lampe Nernst absorbant 53,58 watts. Les déviations observées au maximum de ces spectres ont été respectivement de 68<sup>cm</sup>, 2 et

<sup>(1)</sup> Coblemez, Bulletin of the Bureau of Standards, t. IX, 1911.

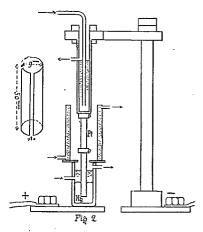
de 371cm, la largeur angulaire de la fente étant la même que celle de la pile, soit 6'.

Je me propose de construire sur le même principe une pile à plusieurs éléments (1).

Le corps noir généralement employé est le four Heraeus qui en constitue une bonne réalisation, mais qui ne permet pas de dépasser 1/100°; en outre, la constance de température nécessaire aux mesures n'est obtenue qu'au bout d'un temps assez long et la grande quantité de chaleur qu'il perd par le rayonnement de ses parois constitue un réel inconvénient dans les mesures radiométriques. Mendenhall (²) a déjà conseillé de prendre comme radiateur noir une lame de platine pliée en V présentant un angle de 10° et chauffée par le courant.

Dans le même ordre d'idées, je préfère employer un four se rapprochant davantage de la définition du corps noir :

Il est réalisé par une feuille de platine de omm, o5 d'épaisseur enroulée de façon à constituer une surface cylindrique incomplètement fermée de 9mm de diamètre et de 50mm de haut, la fente émissive parallèle à la génératrice présentant une largeur de 1mm Le chauffage est obtenu par du courant alternatif, et avec une puissance de 8 volts × 100 ampères on atteint instantanément 1600°. Les déformations du métal qui résulteraient de la dilatation sont évitées par le montage indiqué par la figure 2.



L'influence des tiges d'arrivée du courant devant être rendue négligeable, on n'utilise que la région moyenne du four sur une hauteur de 10<sup>mm</sup>. Enfin, pour éviter toute variation brusque de son régime qui pourrait résulter des courants d'air, le four est protégé par

<sup>(1)</sup> Je tiens particulièrement à remercier ici M. Trevet, constructeur-mécanicien, de son précieux concours.

<sup>(2)</sup> C.-E. Mendenhall, Astrophys. Journal, t. XXXIII, 1911, p. 91.

un écran d'eau circulaire à température constante percé de l'orifice nécessaire au passage du faisceau à étudier.

Ce dispositif paraît être, sous une forme réduite, une des meilleures réalisations de la cavité isotherme jusqu'à 1600°, puisqu'il suffit de fermer le circuit électrique pour obtenir d'une façon instantanée une température choisie absolument constante.

PHOTOCHIMIE. — Contribution à l'étude de la tautomérie. Étude quantitative de l'absorption des rayons ultraviolets par les dicétones de la série grasse. Note de MM. JEAN BIELECKI et VICTOR HENRI, présentée par M. A. Dastré.

Le pouvoir d'absorption des rayons ultraviolets est beaucoup plus sensible aux différences de constitution chimique que ne le sont le pouvoir réfringent, le pouvoir rotatoire magnétique et la susceptibilité magnétique; chaque liaison double provoque une absorption d'une région spectrale déterminée et la présence simultanée dans une molécule de deux ou trois groupes non saturés produit une exaltation de l'absorption qui est d'autant plus intense que ces groupes sont plus voisins (Comptes rendus, t. 157, p. 372; t. 158, p. 567 et 866). Nous possédons donc là une méthode qui permet de reconnaître si la constitution d'un corps reste fixe ou varie lorsqu'on change la nature du solvant, la concentration, la température et la réaction du milieu.

Nous avons donné dans une Note précédente une application de cette méthode à l'étude de la tautomérie de l'acétylacétate d'éthyle et de ses dérivés. Nous étudierons maintenant les cas de l'acétone et des dicétones suivantes : diacétyle CH³ – C – C – CH³; dicétobutyrate d'éthyle (que

nous devons à l'obligeance de M. A. Meyer) 
$$CH^3 - C - C - C - OC^2H^3$$
;

acétylacétone 
$$CH^3-C-CH^2-C-CH^3$$
; méthylacétylacétone  $\overset{\parallel}{O}$   $\overset{\parallel}{O}$  , 
$$CH^3-C-CH.CH^3-C-CH^3;$$

et acétonylacétone 
$$CH^3 - C - CH^2 - CH^2 - C - CH^3$$
.

Le Tableau suivant contient les valeurs de la constante d'absorption

						s	ÉA.	NCI	E D	U	6	ΑV	RIL	I	914								IQ:	23
d is	-	15,8		     	•	54,2		>1940	1940	14000		<14000			2480 72160 72160			124		58;5 14000		56,4		38
12		2706		. 2862		2895		2713	2749	2926	2703	<b>5</b> 684		2837	2875 2821			-1708		3135 2348		2785		2778
2144.		40,54		. ођт		271		272	044	200	<b>~</b>	\$		378	540 "			æ		«		* ,		<b>a</b>
2195.		45,0> 80,1>		108		232		162	202	00/	271	*		117	318 108			5,780 ≥7,80		<b>£</b>		734		9,19
2265.	•	. 1,32		43,5		193		54	62	310	824	860		99	129			ês'		8910		842		8,01
2415. ,2340. 2265.		17,47		27,2		166		916	861	305	547	· *		જ	134 312			571		13380		1.29		9,6
2415.		6,1		17,3		92,7		384	375	501	0/61	<u>.</u> ≈		98	384 815			311		11540		\$		6,8
2549.		9,4		14,2		51		970	920	8111	8	6278		2	700			54		<b>*</b>		99		16,3
2665.	٠	14,5		17,2	vyle.	41,2		1280	1450	4527	7683	12560	one.	271	1496	cf:	e.	611	yle.	663.	ne.	50		23,6
	Acétone.	14,6	étyle.	19,7	te d'éti	29,8	Acéty lacétone.	1829	0 / 61	2960	1647	11070	iylacéi	347	2136	0017	laceton	89,4 115,5	o-mesit	0,	epténo	54	Allylacétone.	26,9
2837. 2749.	Acé	11,1 14,6	Diacetyle.	*	Dicétobutyvate d'éthyle.	44,4	Acetyle	1429	1380	10853	3598	7135	Méthylacétylacétone.	378	2381	0201	Acétony lacétone.	89, 1	Oxyde do-mésityle.	6,14	Méthylhepténone.	50	Allyle	2,1,2
2940.		7,3	-	1,12	Dicéto	, ,		798	780	13481	, te	2902	Me	351	2336	igot	•	48,4	Ö	91	7	30		18,5
8076.		2,25	٠	.13,6		\$		28	54	8867	900	271		301,5	1400	100		133		57		6,11		x,
3154.		66,0	•	8,9		15,4		8	13,8	010	, ,	135,5		123	732	-		9,3		28		6,3		64
3210.		0,53		5,68		8,97		*	5,8	32.3	` c.	61,6		ž1	248	<b>*</b>		17		56,4		3,0		*
. 3329.	-	R		8_		1,94		s	<b>\$</b>	*	,			2	13,6	19,4		2		39,3		<b>?</b>		*
	-	Solution alcoolique	-	Solution:alcoolique		Solution alcoolique,		Solution agueuse	Solution acide $\mathbb{H} \operatorname{Cl} \frac{n}{2} \cdots$	Sol' alcaline Na OH $\frac{n}{10}$	1000	bexanique		Solution aguense	» alcoolique	» hexanique		Solution alcoolique		Solution alcoolique		Solution alcoolique		Solution alcoolique

moléculaire  $\varepsilon$  (calculée d'après  $s=s_0$ .  $10^{-\varepsilon cd}$ ) pour l'acétone, les dicétones précédentes et les solutions alcooliques de l'oxyde de mésityle, de la méthylhepténone naturelle et de l'allylacétone, ces derniers corps servant de comparaison pour la discussion des formes de tautomérie.

Résultats. — 1° L'absorption de l'acétone augmente un peu en solution alcaline et diminue en milieu acide. Ces variations peuvent s'expliquer par la formation d'une très faible quantité de forme énolique  $CH^3 - C = CH^2$ ,

qui serait l'alcool méthylvinylique; cette forme énolique se formerait comme toujours en plus grande proportion lorsque la réaction est alcaline.

2° La présence dans une molécule de deux carbonyls en position conjuguée (diacétyle et dicétobutyrate d'éthyle) provoque une bande d'absorption qui est déplacée de 150 à 200 U.A. vers le rouge par rapport à la bande caractéristique d'un seul carbonyl; il y a donc un effet hypsochrome.

3° La présence dans une molécule de deux carbonyls éloignés, en position γ (acétonylacétone) provoque une augmentation de la bande d'absorption caractéristique d'un carbonyl sans produire de déplacement; il y a donc ici seulement un effet hyperchrome. On voit que les effets sont identiques à ceux que nous avons décrits dans le cas où la molécule contient un carbonyl et une liaison éthylénique, soit en position conjuguée (effet hypsochrome), soit en position éloignée (effet hyperchrome) (voir Comptes rendus, t. 158, p. 567).

 $4^{\circ}$  Les β-dicétones présentent un spectre d'absorption qui varie beaucoup avec la réaction du milieu et avec la nature du solvant. Ainsi, pour l'acétylacétone, la position de la bande étant à peu près la même que celle de l'acétone, la valeur de  $\varepsilon_{max}$  est dans l'eau 2000, dans l'alcool 5420 et dans l'hexane 14000; pour la méthylacétylacétone  $\varepsilon_{max}$  dans l'eau est 378 et dans l'alcool 2480. Pour l'acétone on a  $\varepsilon_{max} = 15,8$ .

Tout se passe comme si l'on avait un mélange de deux formes dont les proportions varient suivant le solvant. On peut calculer approximativement dans quel rapport se trouve la deuxième forme de l'acétylacétone dans les différents milieux; on trouve ainsi  $\frac{\text{alcool}}{\text{eau}} = 2,6$  et  $\frac{\text{hexane}}{\text{eau}} = 7$ ; les rapports des proportions de la forme éthylénique de l'acétylacétone publiés par Kurt Meyer (Ber., t. XLVII, 1914, p. 826) sont 4,4 et 5,1.

5° La constitution de la deuxième forme tautomère de l'acétylacétone admise actuellement  $CH^3 - C - CH = C - CH^3$  est incompatible avec les OH

spectres d'absorption; en effet, une telle forme devrait avoir un spectre comparable à celui de l'oxyde de mésityle avec une bande vers 2350 et une autre vers 3000. La courbe observée se rapproche plutôt de celles que donne la méthylhepténone et l'allylacétone, c'est-à-dire que la liaison éthylénique et le carbonyl doivent être plus éloignés que la position conjuguée. On est donc amené à supposer que la deuxième forme de l'acétylacétone a pour constitution  $CH^3-C-CH^2-C=CH^2$  et de même pour

là méthylacétylacétone.

6° La méthylacétylacétone contient une proportion de la forme cétoéthylénique plus faible que l'acétylacétone.

GHIMIE PHYSIQUE. — Équilibre de carburation des aciers dans les mélanges fondus de chlorure et de cyanure de potassium. Note (¹) de M. A. Portievin, présentée par M. H. Le Châtelier.

Les bains de chlorure alcalins fondus sont très employés dans l'industrie pour le chauffage avant trempe des pièces en acier en raison de l'échauffement rapide, de l'exactitude de la température de chauffage et de la suppression de l'oxydation superficielle. Mais ils produisent néanmoins une décarburation superficielle qui devient très nette dans le cas de chauffages prolongés. Pour ne citer qu'un exemple, des échantillons de 20mm de diamètre en acier, à 1,46 pour 100 de carbone (0,28 pour 100 Mn, 0,10 pour 100 Si), chauffés pendant des durées croissantes dans un bain de chlorure de potassium à 1000°, ont accusé au microscope les décarburations suivantes:

Durée de chauffage (en heures).	Épaisseur de la couche hypoeutectique.	Épaisseur de la couche eutectique.	Teneur en carbone maximum au bord (C pour 100).
0,15	mm _ O	o, 18	0,9
. 2	0,48	1,00	0,4
. <b>5</b>	o,84	1,50	0,2

Cette décarburation a une influence très nette sur la dureté superficielle après trempe; c'est ainsi que, dans les mêmes conditions de chauffage que celles qui viennent d'être indiquées et pour le même acier, on a noté une

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 30 mars 1914.

diminution de dureté Brinell de 652 à 444 et de dureté Shore de 80 à 32, après trempe à l'eau à 750°.

Dans le but d'obvier à cet inconvénient, on ajoute fréquemment, aux bains de chlorures fondus, des substances employées d'autre part comme carburants des aciers, telles que les ferrocyanures et cyanures alcalins.

L'addition de 10 pour 100 en poids de ferrocyanure au chlorure de potassium nous a permis de constater une atténuation de la décarburation en ce sens que la teneur en carbone superficielle d'un acier dur s'abaisse moins vite, mais en même temps on peut constater que du fer pur placé en même temps dans le bain se carbure superficiellement (¹). Cette remarque nous a conduit à étudier simultanément la décarburation d'un acier dur et la carburation du fer dans les mélanges fondus de chlorure de potassium de cyanure de potassium.

Pour cela on a ajouté au chlorure de potassium des quantités croissantes de cyanure de potassium, jusqu'à atteindre la proportion de 75 pour 100 en poids du mélange total; on a immergé dans le mélange fondu à 900° des échantillons d'acier dur (0,78 pour 100 C; 0,37 pour 100 Si; 0,28 pour 100 Mn) et de fer dépourvu de carbone qu'on laissait des temps variables; on déterminait ensuite, au microscope, les profondeurs de décarburation et de carburation ainsi que la teneur en carbone superficielle.

Le Tableau suivant résume les principaux résultats ainsi obtenus:

-		Acier à 0,7	8 pour 100 C.	Fer				
KCN pour 100 mis dans le bain.	Durée de chauffage (en heures).	Épaisseur de la couche décarburée.	Teneur en carbone superficielle.	Épaisseur de la couche carburée (2).	Teneur en carbone superficielle.			
25	o, 15 2	mm 0,09 0,37	6 pour 100 0, 25 0, 30	o, 18 o, 37	C pour 100 O, 25 O, 25			
5o	5 0,15	0,75 0,12	0,25 0,35	0,62 0,10	0,30 0,15			
-	2 5	0,3 <sub>7</sub> 0,69	0,20	0,37 0,50	0,20 0,25			
<del>7</del> 5	0,15 2	0,06 0,48	0,25	0,12 0,44	0,25 0,25			
	5	9,69	0,25	0,44	0,25			

<sup>(1)</sup> On note en même temps la décomposition du ferrocyanure de potassium.

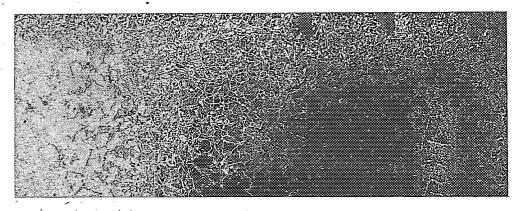
<sup>(2)</sup> La ferrite sous-jacente à la couche carburée présentait fréquemment des aiguilles analogues à celles décrites par Braune dans son travail sur l'influence de l'azote sur le fer et l'acier (*Rev. Mét.*, t. II, 1905, p. 497).

On voit qu'il y a simultanément, dans les mêmes conditions, décarburation et carburation suivant la nuance de l'acier; si l'on considère la plus plus grande durée de chauffage (5 heures), on trouve comme teneur moyenne superficielle en carbone pour les trois mélanges:

Dans les couches carburées	0,26 pour 100
Dans les couches décarburées	0,25 pour 100

Les deux phénomènes paraissent donc tendre vers une limite unique qui serait la concentration en carbone de l'acier qui resterait en équilibre à 900° dans le bain chlorocyanuré; cette limite semble, dans les mélanges expérimentés, être indépendante de la quantité de cyanure de potassium ajoutée au chlorure de potassium.

Cette conclusion peut être vérifiée et mise en évidence d'une façon très démonstrative en répétant les expériences sur un échantillon de fer cémenté fortement et coupé au préalable normalement à la surface cémentée de façon à obtenir une face présentant des teneurs décroissantes en carbone, en un



mot d'avoir sur un même échantillon toute une gamme de concentrations en carbone : on observe alors très nettement, sur une même coupe micrographique perpendiculaire à cette face, la décarburation des zones riches en carbone et la carburation des régions pauvres en carbone comme le montre la figure. CYTOLOGIE. - Le fuseau dans les microsporocytes du Larix, Note (1) de M. R. Devisé, présentée par M. Guignard.

Peu d'auteurs admettent encore que le protoplasme de la cellule mère du pollen au repos est composé d'un kinoplasme et d'un trophoplasme, le premier étant spécialement destiné à fournir la figure achromatique. Mais la plupart croient néanmoins démontré que la figure fusoriale provient, du

moins en partie, d'une structure cytoplasmique préexistante.

Nous avons jugé utile de reprendre l'étude du fuseau à l'aide des méthodes qu'on emploie pour la mise en évidence des chondriosomes (spécialement la fixation de Benda), et cela, non seulement dans le but de rechercher les relations des formations mitochondriales avec le fuseau et la plaque cellulaire, mais aussi pour éviter l'intervention de l'acide acétique qui certainement renforce, s'il ne les produit pas, les structures filamenteuses. Ces méthodes nous ont amené à des conclusions tout à fait opposées aux opinions courantes (2).

Nous prenons pour stade initial l'état où se trouvent les microsporocytes après le repos de l'hiver, époque pendant laquelle la prophase a subi une longue interruption, analogue à celle qu'on trouve dans l'ovogenèse animale. Les gemini déjà formés sont encore peu chromatiques; ils se prolongent par des filaments irréguliers, épars dans l'aire nucléaire, qui seront repris par les chromosomes lors de leur concentration

liacinétique.

Le protoplasme, au moment où les phénomènes cinétiques reprennent leur activité, est jonché de chondriocontes répartis uniformément dans toute son étendue. A mesure que la prophase progresse, les chondriocontes se groupent autour du noyau en une zone dense; dans les cellules bien fixées, ils demeurent indépendants les uns des autres sans s'anastomoser entre eux. Le manchon extranucléaire ainsi formé restera très net, sans altération aucune, jusqu'à la télophase de la cinèse hétérotypique; pendant tout ce temps il permet de délimiter aisément l'aire nucléaire de la région cytoplasmique.

Bientôt après que le groupement des chondriosomes s'est effectué, on observe la résorption du nucléole; sa disparition n'est pas suivie de la formation de filaments

intranucléaires.

En même temps, la membrane nucléaire est devenue indistincte. On voit alors apparaître, dans la partie périphérique de la plage nucléaire, une substance vague-

(1) Présentée dans la séance du 30 mars 1914.

<sup>(</sup>²) Nos recherches seront publiées *in extenso* en un Mémoire qui paraîtra bientôt dans un autre Recueil.

ment réticulée qui, dans la suite, envahit de plus en plus l'aire du noyau en refoulant les chromosomes. Geux-ci paraissent plongés dans une cavité claire, ayant le même aspect que l'ancien noyau et délimitée par une plage périphérique plus ou moins sloue. Cette plage est elle-même circonscrite par le manchon mitochondrial; elle semble opposer une barrière infranchissable à la pénétration des chondriosomes dans l'aire nucléaire. Bientôt on discerne des formations apparemment filamenteuses, peu nombreuses, attachées des lors aux chromosomes et atteignant la substance intranucléaire qui enveloppe ceux-ci. C'est l'ébauche du fuseau.

Lorsque la figure hétérotypique est définitivement constituée, le fuseau n'occupe qu'une partie de l'aire nucléaire; le reste de celle-ci est toujours rempli par la substance vaguement réticulée signalée plus haut. Dans le corps fusorial on distingue des stries assez nettes qui correspondent plutôt à des lamelles qu'à des filaments et qui sont d'ailleurs anastomosées en de larges mailles. Cette structure fusoriale, après avoir débuté au contact des chromosomes, s'est développée en voie centrifuge au sein et aux dépens de la substance intranucléaire. En s'allongeant, le fuseau a pousse ses pôles aigus à travers le manchon mitochondrial qu'il a refoulé et rejeté sur les côtés.

Lorsque les deux noyaux intercinétiques se sont reconstitués, le fuseau s'élargit et c'est alors surtout qu'on reconnaît le caractère lamellaire des fibres fusoriales. Bientôt, la structure achromatique se défait dayantage encore, à partir de ses portions polaires. Les mitochondries s'insinuent alors entre chacun des noyaux-filles et le reste du fuseau; celui-ci arrive progressivement à se confondre avec le cytoplasme environnant.

Le fuseau homéotypique se forme par un procédé analogue à celui qui donne naissance au fuseau hétérotypique.

Voici les conclusions que nous croyons pouvoir tirer de nos recherches:

- 1º Le fuseau a une origine nucléaire. Les aspects cytoplasmiques préfusoriaux décrits par nos devanciers proviennent d'une altération de l'appareil mitochondrial et ne représentent pas la première ébauche de la figure achromatique. Nous avons en effet retrouvé ces aspects dans des cellules manifestement maltraitées par les fixateurs; nous pouvons suivre pour ainsi dire pas à pas la transformation des chondriocontes, avec peut-être la collaboration du fond protoplasmique, en des filaments ou des réseaux qui simulent tous les stades de transition entre un réseau cytoplasmique au repos et une figure achromatique entièrement constituée. Les dessins de notre Mémoire in extenso montreront que telle est bien la valeur des stades interprétés jusqu'ici comme naturels.
- 2° Le fuseau naît par voie centrifuge, à partir des chromosomes, aux dépens d'une substance qui, après la diacinèse, se développe au sein de la plage nucléaire.
- 3° Le fuseau est une néoformation. Il ne provient, en aucune de ses parties, de structures cytoplasmiques ou nucléaires préformées.

4° Le contenu achromatique de l'aire nucléaire (corps fusorial et zone périfusoriale) demeure, pendant toute la division, distinct du cytoplasme, au sein duquel il apparaît comme une enclave.

Il resterait à déterminer la valeur de la substance qui occupe l'aire nucléaire et qui donne naissance au fuseau. Nos observations ne nous permettent pas de décider si elle est d'origine purement nucléaire ou bien si elle résulte d'une modification que le suc du noyau subit lorsqu'il entre en contact avec le cytoplasme.

PHYSIOLOGIE. — Effets des venins sur la coagulation du sérum de cheval par le chauffage. Différenciation des venins de Vipéridés et de Colubridés. Note (¹) de M. L. Massol, présentée par M. Roux.

Si l'on chauffe du sérum normal de cheval au bain-marie dans un tube à essai, on constate qu'il se coagule après des temps variables à partir de 40° à 45°. Pour l'un de nos sérums par exemple, le temps de coagulation à 55° a été de 24 heures et à 65° de 30 minutes. Ces temps varient beaucoup d'un sérum à l'autre, avec l'âge du sérum et aussi avec l'espèce animale d'où il provient. Nous avons étudié l'influence du venin de Cobra sur ce phénomène.

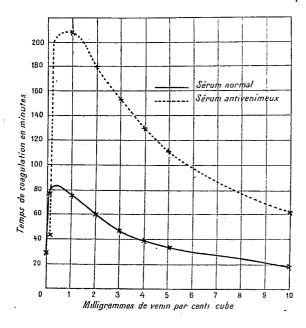
Voici l'une de nos expériences faites à 65° comparativement avec un sérum normal et un sérum antivenimeux de cheval tyndalisés à 56° et datant d'un mois. Les solutions de venin de Cobra en eau salée physiologique à 0,85 pour 100 sont ajoutées à raison de 0°m³,5 à 2°m³ de sérum. Les tubes à essais, bouchés pour éviter la concentration, sont portés au bain-marie â 65°. Les plus fortes doses de venin donnent d'abord un louche très prononcé; la coagulation se produit ensuite. Les temps de coagulation sont comptés depuis la mise au bain-marie jusqu'à l'instant où le sérum devient visqueux. Si l'on retire alors le tube à essai du bain-marie, le sérum fait prise par refroidissement. Le Tableau et le graphique (²) ci-après résument l'expérience. Nous donnons les temps de coagulation absolus et les temps relatifs qui sont calculés en prenant comme unité le temps de coagulation du sérum sans venin.

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 2 mars 1914.

<sup>(2)</sup> Dans une autre expérience nous avons déterminé la forme des courbes aux environs des maxima.

	Sérum									
****	norr	nal .	antivenimeux.							
Venin par centimètre cube.	Temps absolus.	Temps relatifs.	Temps absolus.	Temps relatifs.						
mg 0,000	30'	ı	4o′	I						
0,0001	. 37	1,23	40	1						
0,001	70	2,33	40	I						
0,01	70	2,33	42	1,05						
0,1	76	2,53	42	1,05						
т	75	2,50	208	5,2						
2	. 61	2,03	180	4,5						
3	47	ı,56	154	3,85						
4	38	1,26	130	2,25						
5	. 33	1,10	111	2,775						
10	81	0,6	63	1,575						

Il résulte de cette expérience que, suivant les quantités de venin mises en œuvre, le venin de Cobra se comporte différemment vis-à-vis d'une même quantité de sérum



normal de cheval. Il est anticoagulant depuis omg,0001 jusqu'à 5mg par centimètre cube. Pour des doses plus fortes, 5mg à 10mg, il devient coagulant. Avec le sérum antivenimeux envisagé, les deux phrases distinctes de l'action du venin se produisent pour des doses plus élevées: le maximum de retard dans la coagulation s'éloigne et à 10mg le venin n'est pas en core coagulant.

D'autres expériences nous ont montré que l'action anticoagulante se manifeste surtout à 65°; au contraire, si la température de réaction est abaissée, l'action coagulante devient prédominante et persiste encore à 38°. On peut donc supposer l'existence, dans le venin, de deux diastases à actions opposées: l'une coagulante avec son action optima à basse température (40°-45°); l'autre anticoagulante dont l'optimum de température oscillerait autour de 65°.

Les venins de Viperidæ ne se comportent pas comme le venin de Cobra. Celui de Crotale par exemple est toujours anticoagulant.

Le chauffage préalable d'une solution de venin de Cobra à 110° pendant 10 minutes rend ce venin inactif.

Le venin de Cobra est anticoagulant pour les sérums frais de cheval, de bœuf, de veau, de porc, de mouton. Son action anticoagulante s'atténue considérablement par le chauffage et le vieillissement des sérums. Dans ces conditions l'action coagulante devient au contraire beaucoup plus marquée.

La dialyse du venin ou du sérum ne modifie pas sensiblement la nature du

phénomène.

L'addition d'une faible quantité d'acide chlorhydrique au mélange (0,64 pour 1000) masque l'action du venin de Cobra; une petite quantité de soude (0,42 pour 1000) augmenté l'action anticoagulante, une plus grande (1,43 pour 1000) masque l'action anticoagulante et exalte l'action coagulante.

L'application des lois diastasiques à ces phénomènes est impossible.

En résumé, le venin de Cobra présente, suivant les quantités mises en œuvre, deux actions opposées sur la coagulation du sérum de cheval. A faible dose il retarde la coagulation, à forte dose il l'accélère. Il semble logique d'admettre l'existence, dans le venin, de deux diastases à action contraire: l'une anticoagulante agissant à faible dose, surtout à 65°, tant que le milieu n'est pas alcalin à la phénolphtaléine; l'autre coagulante à forte dose avec son maximum d'effet à plus basse température (45°). L'action coagulante persiste seule à 65° quand le milieu devient nettement alcalin à la phtaléine (0,06 pour 1000 de soude).

BACTÉRIOLOGIE. — Étude de l'action métabiotique des rayons ultraviolets. Production de formes de mutation de la bactéridie charbonneuse. Note de M<sup>me</sup> VICTOR HENRI, présentée par M. Roux.

On sait que les rayons ultraviolets provoquent la mort des microorganismes. L'étude de l'action des rayons monochromatiques, la mesure de l'énergie absolue nécessaire pour déterminer la mort et la comparaison avec

les mesures d'absorption par des corps chimiques différents ont permis, à M. V. Henri et à moi, de démontrer que l'action abiotique des rayons ultraviolets est due à des réactions chimiques portant sur des groupements moléculaires déterminés qui se rencontrent dans le protoplasma et surtout dans le noyau des cellules.

Lorsque l'irradiation est faible, au lieu d'obtenir la mort, on observe pour un grand nombre de microorganismes étudiés par nous, ainsi que pour des œufs d'Ascaris en développement (expériences de M. Fauré-Frémiet), une série de modifications plus ou moins profondes. Le fait que les rayons ultraviolets attaquent seulement certains constituants chimiques des cellules en laissant intact tout le reste, permet d'espérer de trouver des modifications intéressantes des microorganismes par une irradiation ménagée. Nous présentons maintenant les premiers résultats relatifs à la bactéridie charbonneuse.

On expose aux rayons ultraviolets, dans des tubes de quartz tournant autour d'une lampe, des émulsions de charbon sporogène de 24 heures contenant 2<sup>mg</sup> par centimètre cube d'eau. Au bout de 1, 2, 3, 5, 10, 20 et 40 minutes, on ensemence 1<sup>cm³</sup> sur gélose et 1<sup>cm³</sup> sur bouillon.

On trouve que la grande majorité des microbes ont été tués; il reste pourtant des individus qui cultivent; parmi ces derniers un grand nombre présente l'aspect normal, mais on trouve en plus de rares colonies qui se distinguent nettement du charbon normal; ce fait est absolument constant et se retrouve après chaque expérience. Ce sont ces colonies que nous avons étudiées de plus près.

RÉSULTATS. — 1° Obtention de formes de mutation du charbon. — Sous l'influence d'une irradiation ménagée, le charbon subit toute une série de modifications différentes représentées sur les figures 2, 3, 4, 5, 6, 7 et 8; la figure 1 correspond au charbon normal.

Les formes 2, 3 et 4 après repiquage sur gélose et bouillon reviennent au charbon normal. La forme composée de cocci et de rares bâtonnets (fig. 5 sur gélose, fig. 6 sur bouillon) prenant le Gram ne revient plus au type primitif, elle reste stable depuis plus de 2 mois.

Les formes composées de filaments grêles (fig. 7 et 8) sont les plus éloignées du charbon normal; en effet elles ne prennent pas le Gram, ne liquéfient pas la gélatine, ne coagulent pas le lait et provoquent une maladie complètement différente du charbon normal. Ces formes restent absolument fixes par repiquages journaliers depuis plus de 80 jours. On a ainsi deux types de formes nouvelles de charbon: l'une cocciforme (fig. 5 et 6) prenant le Gram; l'autre filamenteuse grêle ne prenant pas le Gram (fig. 7 et 8), nous désignons cette forme par la lettre  $\gamma$ .

2º Propriétés du charbon filamenteux grêle ne prenant pas le Gram. — In vitro: sur gélose, colonies à contours sinueux, jaunâtres ou franchement jaune orangé, pousse mal dans le bouillon; se développe bien sur sérum, pomme de terre, carotte, gélose glucosée, etc.; ne pousse pas dans le vide, bien dans l'atmosphère d'oxygène pur; ne liquéfie pas la gélatine, même après 1 mois; ne coagule pas le lait. Ne prend pas le Gram. Se présente sous forme de filaments ondulés qui se fragmentent facilement. Ne sporule jamais.

In vivo: sur cobaye et souris, après inoculation sous-cutanée, on observe le lendemain, au point d'inoculation, un œdème; en ponctionnant, on trouve de rares bacilles inoculés ne prenant pas le Gram, des cocci et quelques bâtonnets prenant le Gram; la maladie évolue lentement (10 à 20 jours) avec amaigrissement général; à l'autopsie, presque pas de réaction locale, souvent un épanchement séreux dans la cavité péritonéale, la plèvre et le péricarde; des abcès nombreux dans la ratc, le foie et quelquefois dans les poumons; les ganglions mésentériques caséeux; très rares microbes dans les frottis.

 $3^{\circ}$  Retour du charbon filamenteux  $\gamma$  au charbon cocciforme prenant le Gram. — Par des expériences in vitro très nombreuses, nous n'avons jamais pu modifier la forme  $\gamma$  et lui faire reprendre des caractères du charbon normal.

Après premier passage in vivo, on obtient sur gélose des colonies à bords fortement sinueux, formées de cocci et de très rares bâtonnets prenant le Gram. Le bouillon, trouble les premiers jours, s'éclaircit par formation de voile et flocons; on y retrouve les mêmes formes, mais les bâtonnets qui se mettent quelquefois en chaînettes de quatre ou cinq articles sont plus nombreux; on rencontre également toute une série de termes de passage entre les bâtonnets et les cocci (fig. 9, 10 et 11). Ces formes ressemblent à celles du charbon cocciforme (fig. 5 et 6) qu'on obtient directement par irradiation du charbon normal. Elles sont également fixes et conservent leurs caractères depuis plus de 70 jours.

Ces formes inoculées à leur tour provoquent une maladie ressemblant à celle produite par le charbon  $\gamma$ ; toutefois on constate une réaction locale

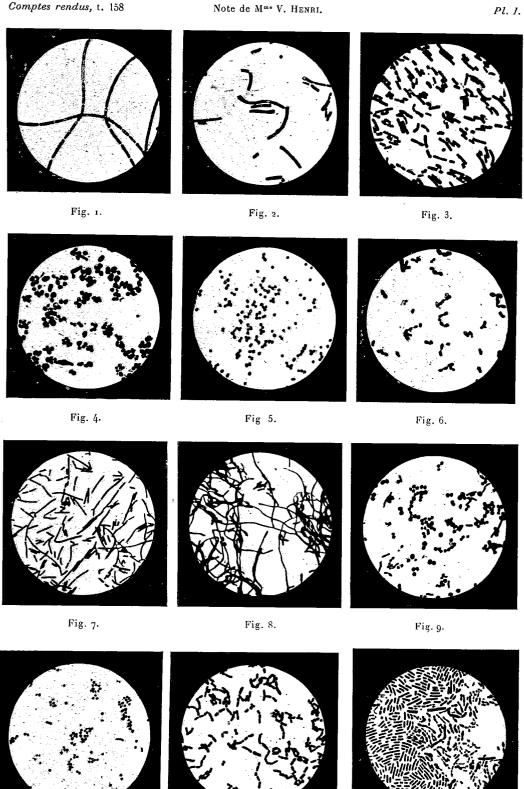


Fig. 10.

Fig. 11.

Fig. 12.



Échelle :  $\frac{i}{100}$  mm.

р. 1034.

•

•

assez intense. Les colonies obtenues sur gélose sont formées de nombreux bâtonnets, dont beaucoup se fragmentent en cocci, ainsi que le montre la figure 12, qui est une photographie de culture sur lame.

En résumé: Les rayons ultraviolets déterminent dans le charbon un état de mutation très marqué.

Après une irradiation ménagée, certains individus se transforment d'une façon très profonde et donnent lieu à des formes nouvelles qui restent fixes et qui se distinguent du charbon normal par leurs caractères morphologiques, biochimiques et biologiques.

BACTÉRIOLOGIE. — Essais de traitement du charbon bactéridien par les injections de cultures pyocynaniques stérilisées. Note de MM. Louis et Charles Fortineau, présentée par M. Roux.

Reprenant les expériences de Bouchard et de Woodhead et Cartwright Wood sur l'action des injections de toxine pyocyanique vis-à-vis de l'infection charbonneuse du lapin, nous avons démontré, dans de précédentes publications (1), qu'il était possible, en opérant dans des conditions déterminées, d'obtenir à coup sûr la guérison de l'infection charbonneuse expérimentale chez le cobaye, le lapin et le mouton.

Nous avons pu, en utilisant des milieux minéraux, étudier de plus près le mode d'action des produits solubles sécrétés par le bacille pyocyanique, et nous avons établi, avec M. Marguery (2), que la substance curative qui se développait dans ces milieux possédait toutes les propriétés des lipoïdes.

Cinquante cas de charbon humain, dont 9 œdèmes malins et 41 pustules malignes, ont été traités jusqu'à ce jour à l'aide de cette méthode. Quatre des malades atteints de pustule maligne, soit 9, 7 pour 100, ont succombé; il s'agissait, ainsi que le montrent les observations, que nous ne pouvons rapporter ici en raison de la brièveté de cette Note, de malades traités à une période tardive, alors que l'œdème était déjà très étendu et l'état général profondément atteint; il n'y a eu, par contre, qu'un seul décès

<sup>(1)</sup> Louis Fortineau, Comptes rendus, 30 mai 1910; Annales de l'Institut Pasteur, décembre 1910; Gazette méd. de Nantes, 1911, nos 8 et 12; Presse médicale, 14 août 1912; Paris-Médical, 28 septembre 1912; Gazette méd. de Nantes, 1913, nos 19, 20, 32 et 33.

<sup>(2)</sup> F. Marguery et L. Fortineau, Gazette méd. de Nantes, 1913, nº 38.

parmi les malades atteint d'œdème malin, soit 11, 1 pour 100, bien que la mortalité, dans cette forme particulièrement grave du charbon, soit, comme

on le sait, de 98 pour 100.

L'examen bactériologique n'a pu être pratiqué que dans 17 cas, un certain nombre de nos confrères n'ayant pas eu, en effet, à leur disposition les moyens nécessaires pour pratiquer cet examen, mais la pustule maligne et l'œdème malin sont d'un diagnostic facile et les médecins, qui ont bien voulu utiliser notre méthode et qui exercent dans des centres industriels où l'on manipule fréquemment des produits charbonneux, possèdent tous pour cette raison une grande expérience du charbon professionnel.

Une injection de 10<sup>cm³</sup> suffit généralement à déterminer, au bout de quelques heures, la diminution de l'œdème ainsi qu'une amélioration notable de l'état général; mais parfois il est nécessaire de faire une seconde injection, comme le montre l'observation suivante, d'ailleurs très résuméc, de M. le Dr Vignaud de Saint-Florent (de Saint-Junien) (*Presse médicale*, 14 août 1912):

Un mégissier, âgé de 39 ans, est examiné au quatrième jour de l'évolution d'une pustule maligne siégeant à la région antérieure du cou et contenant de nombreux bacilles charbonneux. Traitement: cautérisation de la pustule, injection locale de solution iodo-iodurée autour de la pustule, injection d'une dose de 20<sup>cm²</sup> de culture pyocyanique stérilisée sous la peau du flanc. Le lendemain, l'ædème a considérablement augmenté. Le jour suivant, ædème énorme faisant le tour du cou, et. s'étendant en haut jusqu'à la région frontale, en bas jusqu'à la troisième côte. Dyspnée et dysphagie intenses (44 respirations à la minute); la situation semble désespérée. On pratique une nouvelle injection de 10<sup>cm²</sup> de culture pyocyanique stérilisée; à partir de ce moment l'ædème diminue peu à peu, le malade respire plus facilement. La température, qui avait atteint 39°, 9, s'abaisse progressivement et au bout d'une quinzaine de jours le malade est complètement rétabli.

Tous les autres cas observés antérieurement par le Dr Vignaud de Saint-Florent, dans lesquels il avait constaté de l'œdème de la glotte, s'étaient terminés par la

mort.

L'injection sous-cutanée de cultures pyocyaniques stérilisées provoque une sensation de brûlure qui persiste pendant quelques minutes et qui fait place à une légère douleur que les malades comparent à celle d'une contusion. La peau devient rouge et douloureuse à la pression, les mouvements réveillent la douleur et l'on constate au bout de quelque temps, au niveau du point où l'on a pratiqué l'injection, l'existence d'un léger empâtement qui disparaît au bout de 24 heures.

La statistique globale des cas de charbon traité suivant notre méthode

nous donne une mortalité de 10 pour 100 (5 décès sur 50 cas). Elle serait donc en apparence moins satisfaisante que certaines statistiques récentes des cas de charbon traités par la sérothéraphie : c'est ainsi que M. Modot a rapporté, dans sa Thèse parue en 1911, une statistique portant sur 111 cas traités par le sérum et où la mortalité n'a été que de 3,5 pour 100; mais il convient de remarquer que toutes ces observations ont été recueillies à l'hôpital de Saint-Denis, ville où le charbon est des plus fréquents et où tous les cas suspects sont très rapidement diagnostiqués et peuvent être traités d'une façon précoce. Sans vouloir faire de comparaison entre la sérothérapie anti-charbonneuse, qui compte à son actif des guérisons dans des cas où la septicémie a été démontrée, et les injections de cultures pyocyaniques stérilisées, nous croyons pouvoir faire remarquer que tous les décès que nous avons eu à enregistrer ont été observés chez des malades traités tardivement et dont l'état général était déjà profondément atteint.

Nous pensons donc que, dans la pustule maligne aussi bien que dans l'œdème malin, les injections de ces cultures, pratiquées aussi rapidement que possible et renouvelées au besoin, sont capables, de même que chez l'animal, d'amener la régression rapide de l'œdème en même temps que l'amélioration de l'état général.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Synthèse biochimique de l'o-methoxybenzylglucoside β et du m-nitrobenzylglucoside β. Note de MM. Em. Bourquelot et Alexandru Ludwig, présentée par M. Jungsleisch.

La réalisation de la synthèse biochimique du salicylglucoside  $\beta$  (orthoxybenzylglucoside  $\beta$  (¹) et du géranylglucoside  $\beta$  (²) dans l'acétone ont déjà montré que ce liquide peut être employé avec avantage comme dissolvant dans la glucosidification par l'émulsine.

Les deux synthèses que nous venons d'effectuer, celles de l'o-méthoxybenzylglucoside  $\beta$  et du m-nitrobenzylglucoside  $\beta$  en sont une preuve nouvelle, en même temps qu'elles permettent de prévoir que non seulement la saligénine et ses isomères, mais encore les dérivés de ces composés, dans

<sup>(1)</sup> Em. Bourquelot et H. Herissey, Synthèse biochimique, à l'aide de l'émulsine, d'un glucoside isomère de la salicine, le salicylglucoside  $\beta$  (Comptes rendus, t. 156, 1913, p. 1790).

<sup>(2)</sup> Em. Bourquelot et M. Bridel, Synthèse du géranylglucoside β à l'aide de l'émulsine; sa présence dans les végétaux (Comptes rendus, t. 157, 1913, p. 72).

lesquels la fonction alcool se trouve respectée, pourront être aussi, par voie biochimique, combinés au glucose.

o-méthoxybenzylglucoside β. — CH<sup>3</sup>.O. — C<sup>6</sup>H<sup>4</sup> — CH<sup>2</sup>O. C<sup>6</sup>H<sup>14</sup>O<sub>2</sub><sup>3</sup>. — On a d'abord préparé le dérivé méthylé de la saligénine,

en suivant la méthode ordinaire, c'est-à-dire en faisant dissoudre de la saligénine dans une solution de potasse dans l'alcool méthylique et en traitant cette solution par l'iodure de méthyle. On a fait, d'autre part, une solution de glucose dans l'acétone aqueux, composée de : glucose, 2<sup>5</sup>; acétone aqueux à 80 pour 100 en poids (acétone, 80<sup>5</sup>; eau, 20<sup>5</sup>), quantité suffisante pour faire 100<sup>cm<sup>3</sup></sup>; après quoi, on a préparé la solution suivante :

à laquelle on a ajouté 2<sup>5</sup>, 5 d'émulsine et qu'on a abandonnée à la température du laboratoire.

L'examen polarimetrique de cette solution jusqu'au moment où l'équilibre a été atteint, c'est-à-dire jusqu'au 33° jour, a donné les résultats suivants:

Durée de la réaction o j. 3 j. 7 j. 17 j. 22 j. 33 j. Rotation 
$$(l=2)$$
....  $+1^{\circ}30'$   $+1^{\circ}10'$   $+1^{\circ}$   $+50'$   $+45'$   $+32'$ 

soit un mouvement vers la gauche de 58'.

Après filtration du mélange, on a retiré l'acétone par distillation au bain-marie. On a distillé ensuite sous pression réduite jusqu'à consistance sirupeuse, on a enlevé la méthylsaligénine avec de l'éther, puis on a repris par l'eau et ajouté de la levure pour détruire le glucose non combiné.

La fermentation terminée, on a filtré, distillé à sec sous pression réduite et repris le résidu à l'ébullition par 30°m³ d'éther acétique. Par concentration de la solution éthéro-acétique, le glucoside a cristallisé (0°, 750). On l'a purifié par une nouvelle cristallisation dans le même véhicule et l'on a obtenu 0°, 452 de produit pur.

L'o-méthoxybenzylglucoside β cristallise en longues aiguilles radiées, incolores. Il est inodore et possède une saveur très amère. Il est assez soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool. Il fond nettement au bloc Maquenne à 127°-128°. Chauffé à 100° pendant plusieurs heures, il n'a pas perdu de poids. Il est lévogyre et son pouvoir rotatoire a été

```
trouve: \alpha_{\rm b} = -52^{\rm o}, 24

(p = 05, 295; \quad r = 25; \quad l = 2; \quad a = -1^{\rm o}14'; \quad l = +18^{\rm o}.)
```

Il ne réduit pas la liqueur cupro-potassique.

Il est assez rapidement hydrolysé lorsqu'on chauffe à 100° sa solution aqueuse renfermant 3 pour 100 d'acide sulfurique.

A une solution aqueuse d'o-méthoxybenzylglucoside  $\beta$ , renfermant 1<sup>g</sup>, 180 de ce composé pour 100<sup>cm³</sup>, on a ajouté un égal volume d'une macération filtrée d'émulsine à 1<sup>g</sup> pour 100<sup>cm³</sup>. En moins de 10 heures, l'hydrolyse était presque terminée. La rotation (l=2) avait passé de -37 à +20.

m-nitrobenzylglucoside β. — Az O<sub>1</sub><sup>2</sup> — C<sup>6</sup>H<sup>4</sup> — CH<sup>2</sup>O.C<sup>6</sup>H<sup>4</sup> I O<sub>3</sub><sup>5</sup>. — On a employé 170<sup>g</sup> d'alcool m-nitrobenzylique Az O<sub>1</sub><sup>2</sup> — C<sup>6</sup>H<sup>4</sup> — CH<sup>2</sup>.OH<sub>3</sub> qu'on a fait dissoudre dans de la solution acétonique hydratée de glucose (à 2<sup>g</sup> pour 100<sup>cm³</sup>) de façon à avoir un liquide renfermant 30<sup>g</sup> de cet alcool pour 100<sup>cm³</sup> (en tout 566<sup>cm³</sup> environ). On a ajouté 5<sup>g</sup>, 66 d'émulsine et abandonné le mélange à la température du laboratoire.

La rotation droite a diminué peu à peu, et lorsque l'équilibre a été atteint, ce qui a demandé 21 jours, elle avait passé de +1°40' à +46'. Il y avait donc eu un mouvement vers la gauche de 54'.

On a filtré et continué l'opération comme pour le glucoside précédent. Il convient de noter seulement que la fermentation, par la levure, du glucose resté libre, s'est faite beaucoup plus lentement que dans les cas semblables. On a même dû ajouter une nouvelle quantité de levure. Il est possible que cela tienne à la présence du composé nitré.

Quoi qu'il en soit, le produit sec, restant après la distillation du liquide soumis à la fermentation, a été repris à l'ébullition par 500<sup>cm³</sup> d'éther acétique, et la solution distillée a laissé comme résidu 0<sup>g</sup>, 950 de glucoside impur. Une deuxième reprise en a fourni encore 0<sup>g</sup>, 200.

Pour purifier ce glucoside, on l'a fait recristalliser par refroidissement de sa solution saturée dans l'eau bouillante. On en a obtenu og, 90.

Le m-nitrobenzylglucoside β se présente en cristaux prismatiques massifs, légèrement teintés de jaune paille. Il est inodore, très amer. Il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante; peu soluble dans l'alcool; à peine soluble dans l'éther acétique. Il fond au bloc Maquenne, très nettement, à + 157°-158°.

Chauffé pendant 4 heures à 100° il n'a pas perdu de poids.

Son pouvoir rotatoire a été trouvé :  $\alpha_{\rm p} = -52^{\rm o}, 59$ 

```
(p = 0^{\circ}, 3565; \quad v = 25; \quad l = 2; \quad a = -1^{\circ}30'; \quad t = +18^{\circ})
```

Comme l'o-méthoxybenzylglucoside  $\beta$ , il ne réduit pas la liqueur cupropotassique. On sait qu'au contraire le salicylglucoside  $\beta$ , qui a une fonction phénol libre, est nettement réducteur.

Il est très difficilement hydrolysé à 100° par l'acide sulfurique étendu à 3 pour 100. En 3 heures, l'hydrolyse n'avait atteint que 21/100 du produit.

Par contre, il est rapidement hydrolysé par l'émulsine. A une solution aqueuse de m-nitrobenzylglucoside  $\beta$ , renfermant 15,4260 de ce glucoside pour 100<sup>cm3</sup>, on a ajouté volume égal d'une macération filtrée d'émulsine à 15 pour 100<sup>cm3</sup>, et, à la température du laboratoire, l'hydrolyse était pour ainsi dire terminée en moins de 10 heures. La rotation avait passé de -45' à +24'.

GÉOLOGIE. — Tectonique des environs de Castellane (Basses-Alpes). Note de M. Adrien Guébhard, présentée par M. A. Carnot.

Convaincu, par l'usage sur le terrain de la Feuille 224 (Castellane) de la Carte géologique de France, qu'une figuration beaucoup plus précise était indispensable pour arriver à des interprétations plus réelles, j'ai consacré six mois pleins à l'étude, autour de tous les centres habitables, du pays compris entre les méridiens de Senez et Demandolx, d'une part, les parallèles de Taloire et Saint Julien, de l'autre. Résumant ensuite au 4 soulle mes levés, faits aux échelles cadastrales de 1 1000, j'ai obtenu une carte dont le degré d'approximation, sans être encore absolu, impose des conclusions si parfaitement inattendues qu'il me semble utile d'en exposer ici les grands traits.

Ge qui frappe au premier aspect, c'est la subdivision de toute la région en compartiments, à la fois tectoniques et orographiques, dont les formes diverses sont exclusivement déterminées par les recoupements ou raccordements de deux seuls systèmes de lignes de fracture, l'un orienté d'E-NE à W-SW, et l'autre de NW à SE. Or, ce sont là les directions bien connues, en Provence, des plissements d'origine soit pyrénéenne, soit alpine. Et comme, d'autre part, maints indices (notamment les rapports du Nummulitique des Brayals avec sa bordure jurassique occidentale; voir coupes I-III) attestent visiblement l'action successive de deux mouvements distincts, il ne saurait subsister de doute : toute cette tectonique, donnée pour si compliquée, se réduit à la simple superposition interférentielle, déjà observée

ailleurs (1), des grands plissements anté-burdigaliens à ceux de la fin du Lutétien, sans même qu'apparaissent ici les complications post-burdigaliennes (2) et fin-pliocènes (3), qu'il est nécessaire et suffisant, d'envisager en des pays voisins, antérieurement cartographiés (4), pour éviter le trop facile recours à d'imaginaires charriages.

Mais ce qu'il y a de plus surprenant, c'est qu'au lieu de manifestations prédominantes de la composante tangentielle des mouvements orogéniques, c'est absolument le contraire qui se révèle ici à une observation impartiale.

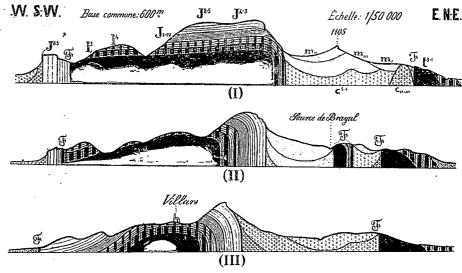


Fig. 1. — Coupes suivant les axes des plis du plateau de Villars-Brandis.
(I), suivant l'axe anticlinal supérieur; (II), anticlinal moyen; (III), synclinal de la Clue.

Tous les plis, grands ou petits, alpins ou pyrénéens, observables dans leur intégrité bilatérale, avec charnière conservée, non faillée, se montrent parfaitement droits, sans traces d'une poussée dissymétrique.

Il est vrai qu'il est de mode d'attribuer d'office à celle-ci la communauté

<sup>(1)</sup> ÉMILE HAUG, De la coexistence, dans le bassin de la Durance, de deux systèmes de plis conjugués, d'âge différent (Comptes rendus, 17 juin 1895).

<sup>(2)</sup> Ch. Deperet et A. Guébhard, Sur l'âge des Labradorites de Biot (Bull. Scc. géol. de France; 4º série, t. II, 1902, p. 885-899).

<sup>(3)</sup> A. Guebhard, Sur l'altitude des poudingues du Delta du Var (Bull. Soc. géol. de France, 4e série, t. IV, 1904, p. 168).

<sup>(\*)</sup> A. Guerrate, Carte géologique au 3000 du Sud-Ouest du département des Alpes-Maritimes (Congr. géol. international, VIII<sup>c</sup> Session; 1900, pl. VI).

d'orientation que présentent d'ordinaire les fronts de rupture des nappes soulevées; mais, ici, les deux plus importantes de ces barres, entre Saint-Pierre et le Pioulet, regardent juste à rebours. Et plusieurs autres montrent, soit en placage remontant sur leur front (ravin de Sionne), soit en mur d'arrêt dressé au-devant (la Colle de Castillon), soit en bordure encaissante (plateau de Villars-Brandis; voir coupes I-III), des bancs bien droits qui, en plan, jouent les « substratum », ou les « étirements de flanc inverse », alors que la fragilité même de leur équilibre vertical atteste qu'ils n'ent jamais subi de sérieuse poussée horizontale.

En réalité, pour peu qu'on examine de près tous ces accidents, en appliquant sans prévention à la physique de la Terre les règles d'observation de la physique des laboratoires, on n'a plus la suggestion, ni d'une « poussée » horizontale, ni d'étirements par « déversement », mais de simples « failles

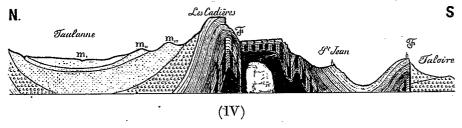


Fig. 2. — Coupe en travers des plis de Villars-Brandis.

et soulèvements », tels que les avait bien vus d'emblée, dans leurs effets, sinon dans leurs causes, le gros bon sens de nos pères. Quant au mécanisme causal, c'est aussi de l'observation des faits qu'il émane immédiatement, tant sont frappantes les allures intrusives de lave à froid des masses molles du Trias et du Lias inférieur, dont le magma plastique et semi-fluide, mis sous pression en vase clos par les contractures de la lourde carapace jurassique, n'a pu faire autrement que de jouer le rôle pseudo-volcanique de tout puissant piston hydraulique, pour soulever les morceaux disjoints d'une nappe craquelée, tout en fuyant par toutes les issues, infiltrant de bavures les fentes les plus serrées (faille des Combes de Senez au Gipas), saillant par les moindres cheminées (Brayals), arrêté parfois par une chape résistante, comme à l'Est de La Garde et à la descente de Saint-Pierre, où l'érosion artificielle des talus de la route a mis à jour, aux kilomètres 120 et 85,4, chacun sur le trajet d'une ligne de fracture, de minimes pointements de gypse triasique, complètement encapuehonnés par le Néocomien.

Comment expliquer autrement que par un soulèvement en bloc du plateau tout plissé de Villars-Brandis (coupe IV) son emboîtement, en parfaite discordance à l'Ouest (coupes I-III), derrière une mince muraille de Jurassique supérieur, de direction alpine, reliant, par un double gauchissement remarquable du Tithonique, les fonds de synclinaux provençaux de Berbené et de la Clue de Saint-Jean?

Bien d'autres faits pourraient être allégués; mais la démonstration est suffisante de l'inapplicabilité, au cadre spécial étudié, d'hypothèses qui peuvent avoir, ailleurs, leur raison d'être, mais qui ne sauraient se concilier ici avec les indices matériels du jeu physique très simple par lequel a été mis dans son état présent un large morceau de nappe jurassique autochtone, reconstituable, à la rigueur, théoriquement, dans ses phases successives de déformation.

PALÉONTOLOGIE. — Sur l'origine des lames cunéi formes des molaires d'éléphants. Note de M. SABBA STEFANESCU.

Sous le nom de cunéi formes, Hans Pohlig (') a désigné les lames incomplètes qu'on trouve parfois intercalées entre les lames complètes de la couronne des molaires d'éléphants.

Pohlig ne s'est pas demandé quelle est l'origine de ces lames; il s'est contenté de déclarer que, dans la formule lamellaire précise des molaires,

chaque cunéiforme doit être comptée comme moitié de lame.

Tout récemment, Wolfgang Soergel (2) a étudié la structure des molaires des espèces fossiles d'éléphants, mais puisque ses conclusions sont en grande partie tout à fait différentes des miennes, je ne les mentionne pas ici; je les exposerai dans un Mémoire que j'ai l'intention de publier.

Mes recherchés m'ont conduit aux résultats suivants :

I. J'ai démontré ailleurs (\*) que la couronne des molaires d'éléphants est formée de deux rangées longitudinales de tubercules, et que chaque lame complète de la couronne de ces molaires n'est qu'une paire de tubercules congénères, plus ou moins fusionnés par leurs côtés internes.

(3) Comptes rendus, t. 157, p, 735.

<sup>(1)</sup> Dentition und Kraniologie des Elephas antiquus Falc., 1888, p. 148.

<sup>(2)</sup> Elephas trogontherii Pohl. und Elephas antiquus Falc., 1912.

Sur la face radicale de la couronne, la lame complète est limitée antérieurement et postérieurement par une crête bilobée. Les deux lobes de chaque crête sont séparés par une échancrure située dans le plan de symétrie bilatérale de la couronne et de la lame, et en même temps dans le plan de fusion ou de séparation de deux tubercules congénères.

Généralement les deux tubercules congénères se développent plus ou moins également; souvent un tubercule se développe beaucoup plus que son congénère; rarement un seul tubercule se développe normalement tandis que l'autre avorte complètement. C'est là l'origine des lames cunéiformes.

La lame cunéiforme n'est formée que d'un seul de deux tubercules dont est formée la lame complète; elle mérite bien la dénomination de «Halblamelle», que lui ont donnée les paléontologistes allemands.

- II. La lame cunéiforme est enchâssée entre deux lames complètes de la couronne, mais elle est située ou à droite ou à gauche du plan de symétrie bilatérale de la couronne, de sorte qu'elle n'est jamais coupée par ce plan.
- III. Sur la face radicale de la couronne, la lame cunéiforme est révélée par la présence d'une demi-crête, formée par la rencontre de sa paroi antérieure avec la paroi postérieure du tubercule qui la précède.
- IV. Dès son origine, la lame cunéiforme apparaît et se développe comme moitié de la lame; dans le cours de son développement elle ne subit aucun déplacement, mais elle pousse en avant le tubercule qui la précède et en arrière le tubercule qui lui succède; ces deux tubercules se courbent de telle façon que leurs côtés concaves se regardent.

Souvent la pression que la lame cunéiforme exerce ainsi en deux directions contraires déplace un plus ou moins grand nombre de tubercules de la même rangée, les antérieures en avant, les postérieures en arrière; de cette manière, elle provoque la flexuosité plus ou moins irrégulière des lames complètes.

En aucun cas la lame cunéiforme n'est l'effet des phénomènes de pression que les molaires exercent les unes contre les autres, durant leur période de croissance et de fonctionnement.

V. Les lames cunéiformes ne sont pas limitées à telle ou telle partie de la couronne; toutes les parties, antérieure, moyenne et postérieure de la couronne en peuvent présenter. Quelquefois les talons même se développent comme lames cunéiformes.

VI. Presque toujours les lames cunéiformes sont situées du côté convexe de la couronne, indifféremment si c'est le côté interne ou le côté externe. On doit donc conclure que ces lames rendent plus forte la convexité du bord correspondant de la couronne. Il n'est pas exclu pourtant que ces lames soient situées du côté concave de la couronne, lequel elles rendent convexe à leur endroit.

VII. Les lames cunéiformes ne sont spéciales ni aux molaires inférieures, ni aux molaires supérieures; ces deux sortes de molaires en présentent également.

STATISTIQUE. — Sur huit cartes hydrographiques de la région normande. Note de M. Henri Bresson, présentée par M. Léon Labbé. (Extrait.)

En exécution des prescriptions d'une circulaire du 4 juillet 1878, émanant de M. de Freycinet, alors Ministre des Travaux publics, une importante statistique des richesses hydrauliques de la France avait été entreprise dans chaque département. Bien que ce travail n'ait pas été publié, j'ai été autorisé à en prendre connaissance aux Archives du Ministère de l'Agriculture.

La statistique en question est, pour chaque département, divisée en deux parties: l'état A fournit les données permanentes des cours d'eau (longueurs, surfaces des bassins, versants, pentes, débits, etc.); l'état B donne la nomenclature des barrages d'irrigation et des chutes d'eau actionnant des usines hydrauliques.

D'ailleurs, depuis 1878, la situation a bien changé. A cette époque, la concentration de l'industrie dans de vastes établissements industriels outillés à la moderne entraînait l'abandon graduel des petites entreprises et la mise en chômage d'un nombre de plus en plus grand de barrages. Toutefois, il eût été trop coûteux de détruire ces barrages, bien qu'inutilisés, et c'est grâce à leur remise en activité à peu de frais que le nombre des petites installations hydro-électriques a pris en Normandie, depuis une vingtaine d'années, un développement rapide.

Cependant, beaucoup de barrages restaient encore sans emploi, ceux qui auraient pu les utiliser en ignoraient souvent l'existence. C'est pour en activer la rénovation que j'ai entrepris le recensement des chutes en activité et des chutes en chômage. Pour chacun des huit départements de la

région normande, j'ai dressé une carte mettant à jour les résultats de la statistique de 1878. Utilisant les données d'un recensement d'ensemble à la date de 1900, effectué par les services de la Statistique générale de la France, j'ai indiqué, sur des cartes, d'une part les usines en activité à cette date et de l'autre celles qui étaient âlors en chômage. Un signe conventionnel distingue des autres les barrages actionnant des usines hydro-électriques. Ces dernières forment trois groupes : 1° les distributions publiques; 2° les usages particuliers; 3° les industries électriques proprement dites (fours électriques, fabriques d'accumulateurs, etc.), ainsi que les transports électriques réunissant deux chutes voisines pour une seule et même industrie; en voici la répartition par départements:

Développement du nombre des installations par départements et par groupes.

	Maine- (¹)								
		Eure-		•	et-		Gal-	•	
	Orne.	et-Loir.	Sarthe.	Mayenne.	Loire.	Manche.	vados.	Eure.	Totaux.
Distributions publiques		. 2	01	5	· <b>5</b>	18	. 10	18	84
Propriétés		6	<b>»</b>	· »	»	4	6	10 -	38
Industries, etc	- <b>)</b> )	2	_ 1	2	1	I	I	6	14
Totaux	28	10	ΙΙ	7	6	23	17	34	136

Les progrès de l'utilisation des chutes d'eau de la région normande sont extrêmement rapides, comme on peut le constater, d'une année à l'autre. La répartition produite d'autre part tend encore à le prouver. Avant d'en faire hommage à l'Académie des Sciences, j'ai pris soin de compléter mon travail qui représente la situation à ce jour.

Répartition des installations par périodes quinquennales.

		De 1880 a				•	
•	1884.	1889.	1894.	1899.	1904.	1909.	1914.
Nombre	6	. Į į	21	43	77	115	136

<sup>(1)</sup> La moitié située au nord de la Loire.

MM. J. DE LA RIBOISIÈRE et J. DE LASSUS adressent une Note intitulée : Sur un nouveau moteur rotatif sans mouvement alternatif.

(Renvoi à la Commission d'Aéronautique.)

M. Maurice Gaspillot adresse une Note relative à Un moyen d'évaluer à distance la vitesse des corps lumineux en mouvement.

(Renvoi à l'examen de MM, Violle et Villard.)

La séance est levée à 4 heures.

G. D.

#### BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

## Ouvrages reçus dans la séance du 6 avril 1914.

Statistique sanitaire de la France. 1<sup>re</sup> Partie: Villes de 5000 habitants et audessus. Année 1912; 27° année. (Ministère de l'Intérieur. Direction de l'Assistance et de l'Hygiène publiques.) Melun, Imprimerie administrative, 1913; 1 fasc. in-4°.

Carnegie Institution of Washington. Contributions from the Mount Wilson Solar Observatory; nos 70-76. (Extr. de Astrophysical Journal; t. XXXVIII et XXXIX, 1913 et 1914.) 7 fasc.in-8°. (Adressé par M. George-E. Hale. Présenté par M. Darboux.)

Cartes hydrographiques de la région normande (Houille verte), par Henri Bresson, 1902-1914: Atlas composé de 10 feuilles pour accompagner les exemplaires de La Houille verte, offerts par l'auteur. Laigle, Imprimerie du Nouvelliste de l'Orne; 1 fasc. in-f°. (Présenté par M. Labbé.)

Annales de l'Institut océanographique (Fondation Albert Ier, Prince de Monaco), publiées sous la direction de M. Joubin; t. IV, fasc. 4-6. Paris, Masson et Cie, 1914; 2 fasc. et 1 vol. in-4°.

Mémoires de la Société géologique de France. Paléontologie; t. XX, fasc. 3 et 4; t. XXI, fasc. 1. Paris, au Siège de la Société, 1913; 2 fasc. in-4°.

Les « Phycitinæ » de la région tunisienne, par Daniel Lucas. (Extr. du XIe Congrès international de Zoologie, tenu à Monaco du 25 au 30 mars 1913.) Rennes, imp. Oberthur, 1914; 1 fasc. in-8°.

Vérification des notions acquises sur la formation géologique des pays bordant la Méditerranée occidentale par l'observation de certaines races de Lépidoptères existant actuellement dans les régions précitées, par Daniel Lucas. (Extr. id.) Rennes, imp. Oberthur, 1914; 1 fasc. in-8°.

Études sur les eaux minérales de la Provence, par Joseph Pastour. Paris, Alfred Leclerc, 1913; 1 vol. in-8°.

Der Sternhaufen Messier 37, nach photographischen Aufnahmen am Bonnes Refraktor von F. Küstner und Ausmessungen von H. Stroele, bearbeitet von Hermann Giebeler. (Veröffentlichungen der königlichen Sternwarte zu Bonn, herausgegeb. v. Direktor Friedrich Küstner.) Bonn, Friedrich Cohen, 1914; 1 fasc. in-4°.

An account of the Echinoidea, by RENE KOEHLER. (Echinoderma of the Indian Museum; part. VIII: Echinoidea.) Calcutta, mars 1914; 1 vol. in-4°.

Annales scientifiques de l'Université de Jassy; t. VIII, fasc. 1, février 1914. Jassy, H. Goldner, 1914; 1 fasc. in-8°.

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MARDI 14 AVRIL 1914.

PRÉSIDENCE DE M. P. APPELL.

# MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

NAVIGATION. — Calcul de l'augmentation du chargement ou de la vitesse pouvant être obtenue par l'accroissement de dimensions des navires. Note de M. L.-E. Bertin.

Dans une précédente Note (¹) j'ai donné les formules algébriques, où se précisent des notions très vagues et peu répandues, concernant les résultats à attendre de l'agrandissement des navires. Une première application de ces formules y est faite aux grands paquebots de 24 ou 25 nœuds de vitesse; elle montre que le maximum du chargement par tonne de déplacement R, qui exprime le rendement économique, est atteint au déplacement P₁ de 30 000<sup>t</sup>; que le maximum du chargement p lui-même correspond au déplacement P₂ de 50 000<sup>t</sup>; enfin, que le chargement p, nul à 90 000<sup>t</sup>, deviendrait négatif au-dessus de ce déplacement P₃, et, par suite, le navire irréalisable dans les conditions actuelles. Au delà de ces limites, rien n'est à espérer, sinon des progrès d'ordre technique dans la construction des charpentes et des appareils moteurs.

Aux formules exprimant les changements de valeurs de p doivent s'en ajouter d'autres, presque aussi simples, relatives aux changements de vitesse ou de distance franchissable. Il convient d'insister sur le maximum de la vitesse V, qui correspond au maximum du coefficient b dans l'équa-

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 16 janvier 1913.

Sous le radical, il faut remplacer, le signe + par - dans la formule (10), et la lettre  $\beta$  par b dans la formule (11).

tion générale

(1) 
$$P = aP + bP^{\frac{2}{3}} + p$$
,

et qui a une valeur finie, lorsque la fraction de poids de coque avec complément, a, satisfait à l'expression

(5) 
$$a = \alpha + \alpha' P^{\frac{1}{3}}.$$

Ces deux équations donnent la valeur de b,

(22) 
$$b = (1 - \alpha)P^{\frac{1}{3}} - \alpha'P^{\frac{2}{3}} - pP^{-\frac{2}{3}}.$$

En égalant à zéro la dérivée de b par rapport à P, on trouve, pour déterminer le déplacement  $P_4$  correspondant au maximum de b,

(23) 
$$P_{4}^{\frac{4}{3}} - \frac{1-\alpha}{2\alpha'} P_{4} - p = 0.$$

Cette équation, bien que d'un emploi moins commode que les formules (9), (10), (11), donnant P<sub>4</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub>, est facile à résoudre graphiquement.

Si le rendement économique R est pris pour constante, au lieu du chargement p, l'équation (22) devient

(22 bis) 
$$b = (1-\alpha)P^{\frac{1}{3}} - \alpha'P^{\frac{2}{3}} - RP^{\frac{1}{3}}$$

et donne, quand on la différencie par rapport à P,

$$P_{5} = \left(\frac{1 - \alpha - R}{2\alpha'}\right)^{\frac{1}{3}}.$$

Cette formule se rapproche de la formule (9) par sa simplicité et conduit, comme elle, à une valeur infinie pour le déplacement P, quand la fraction de poids de coque a est regardée comme invariable.

La marine de commerce se prête à l'application la plus générale et la plus précise des formules, parce que les navires y constituent des classes moins tranchées, et que, dans chaque classe, ils s'écartent moins de la condition de similitude supposée par les équations (1) et (5).

Après les paquebots rapides précédemment étudiés, à la coque desquels a été appliquée la formule (5) sous la forme

(15) 
$$a = 0.2166 + 0.01176 P^{\frac{1}{3}},$$

considérons les paquebots mixtes, de 19 nœuds de vitesse, portant à la fois des passagers et des marchandises. La formule (15) reste applicable. La puissance motrice nécessaire est diminuée de moitié. Le coefficient b,

à vitesse constante, descend par suite, de 11,25 à 5,625. Les effets de cette réduction de moitié sur la valeur de b, que les formules (9), (10), (11) permettent de préciser mieux encore que l'examen d'un Tableau analogue au Tableau I, sont les suivants :

Le déplacement P, réduit, suivant la formule (9), dans le rapport de 1 à  $2^{\frac{3}{2}}$ , passe de 29600<sup>t</sup> à 10500<sup>t</sup>. Le déplacement étant en général supérieur à 10500<sup>t</sup>, on peut admettre que le rendement R en poids est toujours d'autant moindre que le navire est plus grand. Le bénéfice pécuniaire ne suit d'ailleurs nullement la même loi, le volume disponible pour loger des passagers étant sensiblement proportionnel au déplacement.

Le déplacement  $P_2$  est accru, par suite de la diminution de b qui entre avec le signe — sous le radical de la formule (10). Il passe de 50 000<sup>t</sup> à 90 000<sup>t</sup> environ. Ce dernier déplacement n'étant jamais atteint, on peut poser en règle que le chargement p, en valeur absolue, est d'autant plus fort que le navire est plus grand. Le chargement est de 9867<sup>t</sup>, pour le déplacement de 50 000<sup>t</sup> qui, sur le Tableau I relatif aux paquebots rapides, correspond au maximum absolu de p, égal à 2235<sup>t</sup>. On s'explique ainsi que les paquebots mixtes tendent à dépasser en grandeur les paquebots à très grande vitesse.

Le déplacement P<sub>3</sub> augmenté pour le même motif, dans la formule (11), sort de la limite des grandeurs de navires à considérer.

Les différences entre le paquebot à grande vitesse et celui à vitesse modérée se retrouvent, plus accentuées, entre le paquebot à vitesse modérée et le cargo.

Le Tableau suivant résume le calcul comparatif fait pour deux paquebots et pour deux cargos, tous les quatre de  $20000^{t}$  de déplacement. Dans chacun des deux groupes, l'une des valeurs de b est double de l'autre.

-	Vitesse V.	Chargement $p$ .	$\Delta p$ .
Paquebots	{ 24 19	992 5 137	4145
Cargos	13,5	9306 10049	743

La vitesse des cargos serait en réalité moindre que sur ce Tableau, soit environ 12<sup>n</sup> et 10<sup>n</sup>, à cause du poids plus élevé des moteurs par cheval.

Dans la marine de guerre, les formules exprimant les variations du chargement et de la vitesse en fonction du déplacement peuvent rendre de plus grands services que dans la marine de commerce, parce que les lois de ces variations, moins faciles à discerner, sont, et surtout ont été plus méconnues. Par contre, l'application de ces formules est très loin de se faire avec la même simplicité, en raison de la complexité des services et de la diversité des modèles de navires.

Le plus important des navires de guerre, le cuirassé de ligne, présente, comme expression de sa fraction de poids de coque a, la formule

(25) 
$$a = 0.165 + 0.00669 P^{\frac{1}{3}},$$

qui a été établie d'après les vieux bâtiments du modèle Patrie et qui s'applique très bien au devis de leurs successeurs. Quand on compare les deux formules (24) et (25), on est frappé de la légèreté des coques des cuirassés, qui, au déplacement de 30000<sup>t</sup>, n'atteignent guère que des deux tiers du poids des coques de paquebots. La principale différence porte sur le coefficient α' relatif à la charpente travaillante. Elle est due à la grande différence dans le rapport ρ de la longueur aux dimensions transversales. En dépit de la faiblesse des échantillons, la charge est notablement moindre sur les matériaux du cuirassé; elle ne deviendrait la même, légèrement plus forte peutêtre sur le cuirassé, qu'à la suite des effets destructeurs de l'artilleric ennemie.

Sur le cuirassé, le poids consacré à la propulsion est aussi beaucoup plus faible à vitesse égale, parce que le poids du moteur par cheval est sensiblement moindre et que la distance franchissable à toute vitesse est beaucoup plus courte que sur le paquebot. Nous trouvons ainsi, à déplacement égal,  $30000^{t}$ , et à vitesse égale,  $19^{n}$ , un coefficient  $\beta$  de 3,8 sculement pour la propulsion du cuirassé, en regard de la valeur de b, 5,625, indiquée plus haut pour celle du paquebot.

La double économie de poids, sur la charpente et sur la propulsion, compense la charge du cuirassement, et un peu au delà, sur les cuirassés actuels. Le chargement p, pour les deux navires comparatifs de 30000<sup>t</sup> considérés, est en effet 9158<sup>t</sup> pour l'artillerie, les tourelles, le blockaus, etc. du cuirassé, et 7600<sup>t</sup> seulement pour la cargaison du paquebot.

Rappelons en passant que les calculs associant le poids de la cuirasse à celui du moteur, dans le terme en b décomposé en β et β', supposent que l'épaisseur des plaques ne varie pas avec le déplacement. En fait, cette épaisseur n'a pas varié depuis 25 ans, tandis que le déplacement a doublé; elle est même plus faible, sur les cuirasses de 25000<sup>t</sup>, qu'il y a 30 ans sur ceux de 12000<sup>t</sup>. En principe, le cuirassement devrait suivre la progression du calibre des canons.

Considérons les effets d'un accroissement de déplacement consacrés uniquement à augmenter le chargement du cuirassé, la vitesse restant invariable. Si nous continuons à prendre la Patrie pour point de départ, un coefficient β' égal à 6,2 s'ajoute au β de 3,8 pour constituer un b égal à 10. Le rapport de b à α' et, par suite, la valeur de P<sub>1</sub>, dans la formule (9), deviendraient ainsi plus élevés que sur les paquebots de même vitesse. La limite au delà de laquelle le rendement économique en poids R commencerait à diminuer est 57800<sup>t</sup>. La limite à laquelle p atteindrait son maximum absolu, P<sub>2</sub>, et celle à laquelle il deviendrait nul, P<sub>3</sub>, sont également relevées; mais leur détermination est sans intérêt. Il n'y a pas non plus à s'arrêter à la valeur de P<sub>1</sub>. La lenteur avec laquelle R peut encore augmenter, au delà des déplacements déjà atteints, mérite seule l'attention.

Entre les déplacements de 5000<sup>t</sup> à 15000<sup>t</sup>, la valeur de R s'est accruc dans le rapport 2,6 passant de 0,1 à 0,26; de 15000<sup>t</sup> à 35000<sup>t</sup>, clle ne peut augmenter que dans le rapport 1,2, passant de 0,26 à 0,31; de 35000<sup>t</sup> à 55000<sup>t</sup>, elle n'augmenterait plus que d'une manière insignifiante, six fois moins vite que de 15000<sup>t</sup> à 35000<sup>t</sup>, c'est-à-dire au-dessous de la limite d'approximation du calcul. On peut conclure que, si les cuirassés à vitesse modérée viennent à dépasser les déplacements actuellement atteints, ce sera pour des motifs étrangers à l'accroissement du rendement en poids.

Laissant à part la question purement militaire de la concentration des feux, qui a son importance comme celle du volume des logements de passagers pour les paquebots, l'élévation du chiffre du déplacement au-dessus de 25000<sup>t</sup> ne peut se justifier que par la poursuite des vitesses de plus en plus grandes. Ainsi se présente le problème du croiseur de bataille, sur lequel il convient de s'appesantir.

Cette classe nouvelle de navires de guerre, lors de son apparition en Angleterre, puis en Allemagne, n'affichait, comme puissance militaire et comme vitesse, que des ambitions modérées, qui auraient permis de lui appliquer les calculs relatifs à l'agrandissement de la *Patrie*, en considérant le chargement de 3968<sup>t</sup> comme constant, et faisant porter toute l'amélioration sur la vitesse. On trouverait ainsi que, pour une augmentation de 5000<sup>t</sup>, faisant passer P de 15000<sup>t</sup> à 20000<sup>t</sup>, la vitesse croîtrait de 4<sup>n</sup>,83, ce qui est assez bien confirmé par l'expérience. La vitesse continuerait ensuite à croître, jusqu'à une limite que l'équation (23) indique comme très éloignée; mais, de même que la croissance de R, celle de V deviendrait extrêmement lente. En poussant le calcul à l'extrême, on trouve un  $\Delta V$  de 0<sup>n</sup>,33 au lieu de 4<sup>n</sup>,83, pour un  $\Delta P$  de 5000<sup>t</sup>, quand on arrive à 70000<sup>t</sup>.

A ce déplacement fantastique, la vitesse serait de 34 nœuds, si, par ailleurs, la nécessité d'adopter la fraction de poids de coque des paquebots ne faisait descendre la limite extrême au-dessous de 34 nœuds et de 70000t.

Récemment, l'ambition des croiseurs de bataille s'est accrue; on semble avoir songé à la combinaison du plus puissant armement connu, dont le poids peut s'estimer à  $8666^t$ , avec les vitesses des croiseurs et des éclaireurs les plus rapides, c'est-à-dire  $30^n$  ou même davantage. En adoptant pour le poids constant p,  $8666^t$ , ce qui est à la vérité un cas extrême, le calcul des vitesses donnerait les résultats suivants, si la formule (25) continuait indéfiniment à s'appliquer à la valeur de a:

Déplacement P.	Vitesse V.	$\Delta V$ .
25 000	11 21	" 4,24
30 000	25,24	$\frac{4,24}{2,25}$
35 000	27,49	1,78
40 000	29,27	1,70

Ce Tableau montre, une fois de plus, la diminution rapide des effets de l'accroissement de P. Il met aussi en lumière les difficultés d'associer une vitesse de  $30^{\rm u}$  à un chargement de  $8000^{\rm t}$  à  $9000^{\rm t}$ , bien que, dans le calcul, un sacrifice du tiers ait été fait sur la distance franchissable des cuirassés dérivés de la *Patrie* et un autre presque égal sur leur coefficient  $\beta'$  de cuirassement, descendu de 6,2 à 4,65. Ces difficultés se changent en impossibilités si l'on tient compte de l'augmentation de poids de coque consécutive à l'augmentation du rapport  $\rho$ , qui doit accompagner l'accroissement de la vitesse.

Sur les premiers croiseurs de bataille, les Indefatigable et les Von der Tann de 25<sup>n</sup> à 26<sup>n</sup> de vitesse en charge, le rapport de la longueur à la largeur restait inférieur à 7, alors qu'il atteint 6 et même 6,5 sur les cuirassés dont le poids de coque peut se calculer avec la formule (25); cette formule restait à la rigueur applicable. Il n'en est plus de même pour les bâtiments récents, sur lesquels le rapport p atteint ou dépasse 8, afin d'être approprié à des vitesses voisines de 30<sup>n</sup>. Le poids de coque, auquel les calculs de résistance ont conduit pour des navires aussi allongés, n'a pas été publié, mais il est facile de l'évaluer, en partant du principe que, sur des navires de même déplacement et de longueur différente, qui auraient mêmes épaisseurs de matériaux, la charge par unité de section serait proportionnelle au carré de la longueur.

Des calculs simples montrent, d'une part, que, pour conserver aux maté-

riaux une charge constante, il faut accroître leur épaisseur dans le rapport ρ<sup>3</sup>; d'autre part, que, par le seul fait de la plus grande surface résultant de l'allongement, le poids, à épaisseur égale des matériaux, est proportionnel à p<sup>3</sup>. La combinaison des deux effets conduit, pour la charpente travaillante des navires présentant des rapports o différents, à des poids variant entre eux comme le produit

 $\rho^{\frac{1}{3}} \times \rho^{\frac{1}{3}} = \rho^{\frac{5}{3}},$  le déplacement des navires restant le même. Le coefficient  $\alpha'$  établi pour un rapport β égal à 6 devient ainsi, pour le rapport 8,

$$0,00699 \times \left(\frac{8}{6}\right)^{\frac{5}{3}} = 0,01080.$$

Le coefficient α restant le même, le poids de la coque augmente rapidement avec α'. Supposons α' égal à 0,01000 en nombres ronds, nous trouvons, pour un déplacement de 35000t,

$$(0.01000 - 0.0669) P^{\frac{4}{3}} = 3790^{t}.$$

Le croiseur de bataille, de 27<sup>n</sup>, 49 de vitesse, ne porterait, de ce fait, que 4876<sup>t</sup> de poids d'armement militaire au lieu de 8666<sup>t</sup>.

Si quelque doute subsistait au sujet de la valeur attribuée à a', il suffit, pour le dissiper, de se reporter à la formule (15), relative aux paquebots. L'accord est remarquable entre un α' calculé à 0,01000 pour un ρ égal à 8, et un α' établi à 0,01176 pour un ρ égal à 9.

Les calculs qui précèdent expliquent à la fois la croissance rapide du croiseur de bataille, dont le déplacement dépasse aujourd'hui celui du cuirassé de ligne, et le mouvement d'hésitation ou même de recul dans la poursuite d'une vitesse de 30<sup>n</sup>, auquel nous assistons en 1914.

Si l'agrandissement du cuirassé sert à accroître la vitesse en laissant invariable, non plus le chargement p, mais le rapport R de p à P, la vitesse reste assez modérée pour que la formule (25) soit constamment applicable. Tous les calculs sont alors simples. La vitesse rencontre un maximum que la formule (24) permet de déterminer facilement. L'application numérique faite en attribuant à R la valeur constante 0,3466, qui correspond à 25 000t de déplacement pour 8666t de chargement avec 21n de vitesse, donne les résultats suivants :

$$P_4 = 48636^{\circ}$$
  
 $p_4 = 48636 \times 0,3466 = 16857^{\circ}$   
 $V = 21^{\circ},834.$ 

Le déplacement de 48 636<sup>t</sup> n'est pas à envisager, mais il n'était pas inutile de se rendre compte de la faiblesse de l'accroissement de V.

La recherche, sur un croiseur, de vitesses supérieures à  $28^n$  ou  $30^n$  exige l'adoption de valeurs de p et de  $\beta'$  inférieures aux précédentes que les formules permettent de déterminer. Le calcul n'offrant aucune particularité, il suffira d'indiquer sommairement quelques résultats.

En adoptant un chargement p de  $4327^t$  avec un  $\beta'$  réduit à 2,325, ce qui ne laisse guère d'autre cuirasse que celle du pont blindé, et en appliquant la formule (25) au calcul de poids de coque, on a les résultats suivants à mettre en parallèle avec ceux donnés pour le croiseur de bataille :

Déplacement P.	Vitesse V.	$\Delta V$ .
20 000		1,97
30 000	33,52	1,35 1,06

Les vitesses sont plus grandes et augmentent moins vite. Les  $\Delta V$  correspondant aux mêmes valeurs de V sont peu différents.

L'adoption de la valeur 0,0100 pour  $\alpha'$  s'imposerait, d'ailleurs, plus encore que sur le croiseur de bataille. Pour le déplacement de 20000<sup>t</sup>, l'augmentation de poids de coque qui en résulterait serait de 2640<sup>t</sup>, ce qui réduirait à 1687<sup>t</sup> le poids de l'armement.

Toutes les vitesses qui viennent d'être indiquées correspondent aux conditions de pleine charge normale. Les chiffres doivent être légèrement augmentés lorsque le rapport de la longueur à la largeur atteint la valeur 8.

Sur les petits bâtiments, qui comprennent les éclaireurs et les torpilleurs, le poids de coque échappe à la loi (5), parce que les échantillons sont commandés par le danger des fléchissements locaux par compression entre les points d'appui. Par suite, les seules formules à appliquer sont celles de la première partie de la Note du 16 janvier 1913, qui ont conduit au Tableau I pour les paquebots.

Les fractions de poids de coque, adoptées comme invariables, sont voisines de 0,50 pour les éclaireurs de 5000<sup>t</sup> et de 0,36 pour les torpilleurs de 800<sup>t</sup>. La formule

$$a = 0.234 + 0.0136 P^{\frac{1}{3}}$$

relierait empiriquement ces deux valeurs, mais elle n'a aucun fondement rationnel et ne pourrait être appliquée que dans d'étroites limites.

Restent les sous-marins. De toutes les classes de navires, c'est la seule dont la coque ait à résister à des effets exactement connus, la seule dont la fraction de poids de coque puisse, par suite, être rigoureusement déterminée. La formule qu'il conviendrait de substituer pour eux à la formule (5) n'est malheureusement pas encore établie. Les lois générales, applicables aux sous-marins comme à toutes les classes de navires grands ou petits, peuvent servir seulement à préciser l'obstacle que le poids énorme des accumulateurs électriques destinés à la marche en plongée crée à la réalisation de la vitesse et de la distance franchissable nécessaires en surface. La pratique a suffi à mettre en lumière toute l'importance, jusqu'ici insurmontable, de cet obstacle.

Je répète, en terminant, que les coefficients constants varieront en suivant les progrès de la construction des coques et des moteurs. Les méthodes de calculs et la forme même des formules sont indépendantes de la valeur numérique de ces coefficients.

PHYSIQUE. — Sur le pouvoir absorbant de l'arc voltaique pour ses propres radiations. Note de M. G. Gouy.

Dans des recherches antérieures, j'ai mesuré le rapport K suivant lequel s'accroît l'éclat (ou l'intensité) des raies du spectre d'émission produit par une flamme colorée, quand l'épaisseur de la flamme est doublée, ou, plus exactement, quand une seconde flamme, identique à la première, rayonne à travers celle-ci (¹). Cette mesure nous donne immédiatement le pouvoir absorbant de la flamme pour le groupe de radiations qui constitue la raie considérée; en effet K—1 est la fraction du rayonnement de la seconde flamme qui est transmise à travers la première, et 2—K est le pouvoir absorbant correspondant.

Il n'était pas sans intérêt d'étendre ces recherches à l'arc voltaïque, qui produit un bien plus grand nombre de raies que les flammes, et se rapproche

<sup>(1)</sup> Recherches photométriques sur les flammes colorées (Ann. de Chim. et de Phys., 5e série, t. XVIII, 1879). Je ne crois pas que d'autres données numériques aient été publiées depuis lors sur cette question.

L'éclat ou l'intensité d'une raie est la quantité totale de lumière qui constitue cette raie, qu'on suppose étudiée avec un appareil tel que les divers rayons qui la constituent se superposent dans l'œil, comme cela a lieu, par exemple, avec un spectroscope trop peu dispersif pour donner à la raie une largeur appréciable.

davantage des conditions des observations astrophysiques. La méthode que j'avais employée pour les flammes permet, avec quelques modifications, d'aborder cette étude.

Le spectrophotomètre dont je fais usage est celui qui m'avait servi pour les flammes colorées, mais les prismes ont été remplacés par un réseau plan de Rowland, l'intensité lumineuse permettant ici de faire usage d'une dispersion plus considérable. Le collimateur principal, qui reçoit la lumière de l'arc, envoie ses rayons sur le réseau, puis sur la lunette d'observation, dont l'oculaire est remplacé par une fente, sur laquelle se projette la raie qu'on étudie. L'œil, placé derrière cette fente oculaire, voit une plage uniformément éclairée, qui est la section du faisceau issu du collimateur (¹). A cette plage est juxtaposée une autre plage de même nuance, fournie par un collimateur auxiliaire, portant deux nicols, éclairé par une source à spectre continu (²). On établit l'égalité d'éclat des deux plages en tournant le nicol, dont l'angle fournit la mesure cherchée.

La lunette d'observation a o<sup>m</sup>, 40 de foyer, et l'intervalle de 1 angström vaut sur le spectre environ o<sup>mm</sup>, 1; c'est aussi la largeur qu'il convient de donner à la fente oculaire (sauf pour des raies un peu élargies). La fente du collimateur est beaucoup plus fine; il n'y a pas de difficulté à mesurer

séparément des raies distantes de cet intervalle de 1 angström.

Sur l'axe du collimateur principal se trouvent, en dehors de la fente, une lentille achromatique L, l'arc voltaïque, et un miroir sphérique concave, dont le centre de courbure O occupe un point choisi dans l'arc voltaïque. Le point O est le foyer conjugué, par rapport à L, du milieu de la fente du collimateur, qui est de longueur très réduite. Ces réglages se font par une méthode optique précise, et les précautions nécessaires sont prises pour en assurer la stabilité et la vérification.

On mesure l'éclat I de la raie, un écran étant placé devant le miroir, puis l'éclat I', l'écran étant enlevé. En appelant R le pouvoir réflecteur du miroir, et 2 — K le pouvoir absorbant de l'arc pour la raie étudiée (comme

<sup>(1)</sup> L'appareil est très sensible aux défauts du système optique, car c'est en somme une variante de l'expérience de Foucault pour l'étude des défauts des surfaces. Mais les rayons venus de l'arc ne rencontrent, entre les deux fentes, que le réseau et les deux objectifs, en sorte qu'il n'est pas difficile d'avoir des résultats satisfaisants.

<sup>(2)</sup> Pour le collimateur auxiliaire, j'ai conservé jusqu'ici les prismes, parce que le réseau ferait perdre trop de lumière. Il en résulte ce petit inconvénient, qu'il faut retoucher le réglage quand on passe d'une raie à une autre, pour conserver l'égalité de nuance des deux plages.

pour les flammes), on a la relation

$$I' = I + RI[t - (2 - K)],$$

d'où

$$K = i + \frac{1}{R} \left( \frac{l'}{l} - i \right).$$

Le miroir employé est de verre argenté à sa surface postérieure; son pouvoir réflecteur a été trouvé égal à 0,86.

La principale difficulté des expériences réside dans les variations de l'arc, mais les arcs à flammes produits par les charbons métallisés usuels présentent à ce point de vue de grands avantages et rendent les mesures possibles (†). Les charbons sont verticaux; le charbon supérieur positif est métallisé, l'autre est un charbon ordinaire. La longueur de l'arc est de 12<sup>mm</sup> à 15<sup>mm</sup>; un mouvement d'horlogerie fait mouvoir les charbons d'une manière continue pour compenser leur usure. L'intensité du courant est 18 ampères, le diamètre des charbons 10<sup>mm</sup>. Le point visé O est sur l'axc et au milieu de l'arc. Les mesures croisées de I et de I' doivent s'effectuer rapidement, en profitant des moments où l'arc est bien stable; il faut au moins une trentaine de mesures de  $\frac{V}{I}$  pour avoir ce rapport avec une approximation d'environ 3 pour 100.

Voici les résultats obtenus jusqu'ici. Pour les fonds continus et les bandes faibles, on a sensiblément K=2; la transparence est complète. Quelques raics étroites ont donné les nombres suivants:

Métal.	λ.	$\frac{\mathbf{I'}}{\mathbf{I}}$ .	к.	2 - K.	
Calcium	5188,9	1,77	1,89	0,11	
,»	5264,3	1,81	1,94	0,06	
»	5265,6	1,65	1,75	0,25	
»	<b>527</b> 0,3	1,49	1,57	0,43	
»	5601,3	i,77	1,89	. 0,11	
» ·	$585_{7}, 5$	1,68	1,79	0,21	
»	6122,2	1,34	1,39	0,61	
»	6162,1	1,33	ı,38	0,62	
))	6439, 1	1,31	ı,36	0,64	
»	6462,6	ı,34	$_{1,39}$	0,61	
Strontium	4607,3	ı,35	1,41	0,59	
» · · · · · ·	5156,2	1,77	ι,89	0,11	
»	5481,o	1,46	$_{1},53$	0,47	
, m	5486, 2	1,56	1,65	0.35	
•					

<sup>(1)</sup> On peut rendre l'arc bien plus fixe en faisant agir sur lui un faible champ magnétique, mais je n'ai pas usé de cet artifice dans les mesures rapportées plus loin.

Dans ces conditions, la raie bleue du strontium est la seule de ces diverses raies qui possède une largeur bien sensible (environ 1 angström) et qui se montre un peu renversée en son milicu. Mais il est à remarquer que les raies pour lesquelles K est voisin de 1,4 ne sont pas loin d'être élargies et renversées, en ce sens qu'elles se montrent telles si l'on augmente la quantité de vapeur métallique en raccourcissant l'arc.

Ces expériences doivent être étendues à d'autres métaux et complétées en faisant varier la quantité de vapeur métallique, comme cela sera possible probablement au moyen de charbons spécialement préparés. Je me bornerai pour le moment à faire remarquer que ces résultats confirment ceux que j'avais déjà obtenus avec les flammes, notamment en ce point essentiel que jamais on n'observe, à beaucoup près, une opacité complète de la vapeur pour la raie qu'elle produit. Le pouvoir absorbant est en effet compris entre 0,5 et 0,7 pour les raies très intenses, et moindre pour les raies plus faibles.

J'ai indiqué depuis longtemps la raison de ce fait (¹): c'est qu'une raie est le maximum d'une fonction continue, c'est-à-dire un groupe de radiations dont les bords se raccordent graduellement avec le fond du spectre, et qui comprend ainsi nécessairement des rayons pour lesquels le pouvoir absorbant est petit. Il est donc évident que, pour l'ensemble du groupe, ce pouvoir absorbant doit rester inférieur à l'unité. L'opinion contraire se retrouve pourtant encore assez souvent dans les écrits relatifs à l'Astrophysique; elle résulte, semble-t-il, d'une confusion entre les propriétés d'une radiation simple ou homogène, et celle de l'ensemble complexe qui constitue une raie spectrale.

PARASITOLOGIE. — Nouveaux faits tendant à démontrer que le kala-azar méditerranéen doit être identifié au kala-azar indien. Note de M. A. LAVERAN.

J'ai montré précédemment (Comptes rendus, 17 novembre 1913) que les macaques et les chiens sont sensibles au kala-azar indien comme au kala-azar méditerranéen, contrairement à l'opinion admise naguère; je me propose de résumer, dans cette nouvelle note, des expériences qui viennent à l'appui des premières et une expérience qui me paraît décisive en ce qui concerne l'identité des virus méditerranéen et indien.

<sup>(1)</sup> Loc. cit.

Mes recherches ont porté sur des singes, sur des chiens et sur des souris. Le virus du kala-azar méditerranéen m'a été fourni par M. le Dr Ch. Nicolle, Directeur de l'Institut Pasteur de Tunis, le virus du kala-azar indien par M. le Dr R. Row, de Bombay. Les inoculations ont été faites, tantôt avec le produit du broyage des viscères (rate et foie) d'animaux infectés de kala-azar, tantôt avec des cultures riches en flagellés. Les singes et les chiens ont été inoculés, presque toujours, dans le foie; les souris, dans le péritoine. Quelques chiens et quelques souris ont été inoculés, avec des cultures dans les veines.

Singes. — Sur 12 Macacus sinicus ou M. cynomolgus, inoculés avec le virus du kala-azar méditerranéen, 2 ont eu des infections généralisées qui se sont terminées par la mort, 6 ont eu des infections légères, 4 ne se sont pas infectés, ce qui donne une proportion d'infections de 66,66 pour 100.

Sur 8 M. sinicus ou M. cynomolgus, inoculés avec le virus du kala-azar indien, 6 se sont infectés; dans deux cas, le résultat des inoculations a été négatif; un des singes non infectés est mort d'une complication dès le 19e jour après l'inoculation; même en tenant compte de ce cas, le pourcentage des infections est de 75 pour 100.

3 macaques sont morts avec des *Leishmania* nombreuses dans la rate et la moelle osseuse, plus rares dans le foie: le premier 152 jours, le deuxième 169 jours, et le troisième 65 jours après l'inoculation; 1 macaque, sacrifié 137 jours après la première inoculation, avait des *Leishmania* nombreuses; 2 macaques, morts de complications, le premier 91 jours, le deuxième 22 jours après l'inoculation, avaient des *Leishmania* non rares ou rares dans la rate, la moelle osseuse et le foie.

J'ai donné déjà (Comptes rendus, 17 novembre 1913) les observations de 2 M. sinicus qui ont succombé à des infections produites par des cultures de la L. Donovani (virus indien); les observations qui suivent viennent à l'appui des précédentes, les M. cynomolgus se sont montrés aussi sensibles que les M. sinicus.

Un *M. sinicus*, du poids de 1<sup>kg</sup>, 300, est inoculé à trois reprises, dans le foie, avec des cultures très riches de la *L. Donovani* de Bombay. Les inoculations sont faites les 26 juin, 12 juillet et 6 septembre 1913, chaque fois avec 2<sup>cm³</sup> du liquide de culture. Le singe ne maigrit pas, il pèse le 30 septembre 1<sup>kg</sup>, 500; même poids le 14 novembre. Au mois de novembre, on note une anémie très marquée (décoloration des muqueuses).

Le singe est trouvé mort le 12 décembre 1913; il pèse 1k5,500. Le foie et la rate sont hypertrophiés; la rate pèse 145, sa consistance est très ferme. Reins, poumons très pâles (anémie). Moelle osseuse diffluente.

Les Leishmania nombreuses dans les frottis de rate et de moelle esseuse sont assez nombreuses dans les frottis de foie.

Un M. cynomolgus mâle, du poids de 1kg, reçoit à trois reprises, les 18 octobre, 12 novembre et 9 décembre 1913, dans le foie, de 1cm³ à 2cm³, 50 de cultures très belles de L. Donovani. — 10 décembre, le singe pèse 1kg, 120, il ne paraît pas malade. — 13 janvier 1914, le poids est de 1kg, 280. — 2 février, le singe a maigri, il ne pèse plus que 1kg, 020. — 26 février, l'amaigrissement fait des progrès; le singe ne pèse plus que 9505. Anémie marquée, muqueuses décolorées.

Le singe est sacrifié le 4 mars 1914. La rate, qui est hypertrophiée, pèse 105,50; sa consistance est augmentée. Foie gros. Reins normaux. Cœur normal. Poumons très

pâles. Anémie très marquée. Moelle osseuse rougeâtre, semi-liquide.

Dans les frottis colorés de la rate, du foie et de la moelle osseuse, on trouve de

nombreuses Leishmania.

Deux tubes du milieu, de Novy simplifié ensemencés avec le sang du cœur (10 gouttes de sang dans chaque tube), donnent, au bout de 15 jours, de belles cultures de flagellés caractéristiques.

CHIENS. — Sur 33 chiens, inoculés avec le virus du kala-azar méditerranéen, 28 se sont infectés; 5 fois les résultats des inoculations ont été négatifs, ce qui donne, pour les inoculations positives, un pourcentage de 84,84 pour 100. Les infections, déterminées, le plus souvent, par le produit du broyage de viscères de chiens ou de singes infectés, ont été notées comme fortes 9 fois, moyennes 5 fois, légères 14 fois.

Sur 10 chiens, inoculés avec le virus du kala-azar indien, 7 se sont infectés, 3 fois les résultats des inoculations ont été négatifs, ce qui donne, pour les inoculations positives, un pourcentage de 70 pour 100. Dans tous les cas, les infections ont été notées comme légères, mais plusieurs chiens sont morts assez rapidement de complications et les inoculations ont été faites, le plus souvent, avec des cultures, non avec le produit du broyage de viscères d'animaux infectés, c'est-à-dire dans des conditions moins favorables que les inoculations du virus méditerranéen.

Souris. — Sur 26 souris blanches, inoculées avec le produit du broyage des viscères (foie, rate) d'animaux infectés de kala-azar méditerranéen, j'ai constaté: 4 fois des infections fortes, 4 fois des infections moyennes, 13 fois des infections légères; chez 5 souris, l'infection locale consécutive à l'inoculation intrapéritonéale du virus ne s'est pas propagée aux viscères. Les inoculations faites avec des cultures ont donné le plus souvent des résultats négatifs.

3 souris blanches, inoculées avec le produit du broyage des viscères

(foie, rate) d'animaux infectés de kala-azar indien, ont eu des infections légères; 4 souris inoculées avec des cultures ne se sont pas infectées.

En résumé, les *M. sinicus* et cynomolgus se sont montrés un peu plus sensibles au virus du kala-azar indien qu'à celui du kala-azar méditerranéen; chez les chiens et chez les souris, des infections ont été obtenues à l'aide des deux virus, mais les infections produites par le virus indien ont été plus légères, en général, que celles produites par le virus méditerranéen.

Le fait que les animaux sensibles au kala-azar méditerranéen le sont également au kala-azar indien, à de légères différences près dans la réceptivité, répond à un des principaux arguments que faisaient valoir naguère les partisans de la dualité de ces maladies, mais ne démontre pas leur identité. Pour trancher cette question, une expérience s'imposait. Il résulte des recherches de Ch. Nicolle et C. Comte qu'une première atteinte de kala-azar méditerranéen confère au chien, comme au singe, une immunité complète contre cette maladie (¹); il était donc indiqué de rechercher si un singe ou un chien guéri d'une infection due au kala-azar méditerranéen et ayant acquis une immunité solide contre cette maladie pourrait être infecté à l'aide du virus du kala-azar indien; j'ai pu réaliser cette expérience comme le montrent les observations suivantes:

Un *M. cynomolgus*, du poids de 1<sup>kg</sup>, 200, est inoculé le 8 novembre 1913, avec le produit du broyage du foie et de la rate d'un *M. sinicus* fortement infecté à la suite d'inoculations de cultures de la *L. Donovani* provenant de Bombay. Le singe maigrit à la suite de cette inoculation, il ne pèse plus le 10 décembre que 1<sup>kg</sup>.

Le singe est trouvé mort le 12 janvier 1914, il pèse 1kg. La rate et le foie sont légèrement augmentés de volume. Moelle osseuse rouge, fluide. Rien d'autre à noter.

Dans les frottis de moelle osseuse, de rate et de foie, on trouve des *Leishmania* typiques, en grand nombre.

Un *M. cynomolgus*, du poids de 2<sup>kg</sup>,500, est inoculé le 24 avril 1909, avec le virus du kala-azar tunisien. Le 30 octobre 1909, l'animal est splénectomisé; la rate pèse 19<sup>5</sup>, elle contient des *Leishmania* rares, décelées par la culture. Le 23 août, la guenon qui est en très bon état est réinoculée, sans résultat, avec une très forte dose du virus tunisien. Le 8 août 1911, la guenon met bas un petit qui s'élève bien. Le 8 novembre 1913, la guenon est inoculée, dans le foie, avec le virus du kala-azar indien, dans les mêmes conditions que le *M. cynomolgus* qui fait l'objet de l'observation précédente. La guenon pèse 2<sup>kg</sup>, 300; elle ne présente rien d'anormal à la suite de l'inoculation.

La guenon est sacrifiée en très bon état le 7 février 1914; elle pèse 2kg, 280. La rate

<sup>(1)</sup> CH. NICOLLE et C. COMTE, Arch. de l'Institut Pasteur de Tunis, 1910, 3° fasc., p. 103.

a été enlevée complètement. Il n'y a pas d'hypertrophie compensatrice des ganglions lymphatiques. On ne trouve de *Leishmania* ni dans les frottis de la moelle osseuse, ni dans ceux du foie. La moelle osseuse est ensemencée largement dans deux tubes de milieu de Novy simplifié, les deux tubes restent stériles.

Il ressort de ces faits qu'un *M. cynomolgus* ayant l'immunité pour le kala-azar méditerranéen s'est montré réfractaire au kala-azar indien, alors qu'un *M. cynomolgus*, inoculé dans les mêmes conditions que le premier et servant de témoin, contractait une infection rapidement mortelle; d'où l'on peut conclure à l'identité des deux virus.

M. APPELL fait hommage à l'Académie du Rapport de M. Walther von Dyck sur l'Enseignement des Sciences mathématiques, naturelles et techniques dans les écoles supérieures, présenté au Congrès international de l'Enseignement technique supérieur.

### CORRESPONDANCE.

M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Le Bulletin météorologique (2<sup>e</sup> série, 1<sup>re</sup> année, 1913) de l'Observatoire de Ksara, au Liban.

MÉCANIQUE ANALYTIQUE. — Sur les transformations canoniques des équations du mouvement d'un système non holonome. Note de M. A. Bilimovitch, présentée par M. Appell.

1. Nous allons déterminer la position d'un système matériel par n+k coordonnées :  $q_i$ ,  $q_{n+\nu}$  (i=1, 2, ..., n;  $\nu=1, 2, ..., k$ ). Supposons que le mouvement du système soit assujetti aux liaisons différentielles non intégrables

(1) 
$$q'_{n+\nu} = \sum_{i=1}^{n} a_{\nu i} q'_{i} + a_{\nu} \qquad (\nu = 1, 2, ..., k),$$

où  $a_{vi}$ ,  $\alpha_v$  sont les fonctions des coordonnées  $q_i, q_{n+v}$  et du temps t. Désignons

par T la force vive du système (au cas général, c'est la fonction des vitesses  $q'_i$ ,  $q'_{n+\nu}$ , des coordonnées  $q_i$ ,  $q_{n+\nu}$  et du temps t), et par U la fonction des forces, dépendante des mêmes coordonnées et du temps. On peut écrire les équations du mouvement d'un tel système (Comptes rendus, t. 156, p. 381) sous la forme suivante:

$$(2) \qquad \frac{d}{dt} \frac{\partial \Theta}{\partial q'_{i}} - \frac{\partial \Theta}{\partial q_{i}} - \sum_{\gamma=1}^{k} \frac{\partial \Theta}{\partial q_{n+\gamma}} a_{\gamma i}$$

$$= \frac{\partial U}{\partial q_{i}} + \sum_{\gamma=1}^{k} \frac{\partial U}{\partial q_{n+\gamma}} a_{\gamma i} + \sum_{\mu=1}^{k} \theta_{\mu} \left[ \frac{da_{\mu i}}{dt} - \frac{\partial q'_{n+\mu}}{\partial q_{i}} - \sum_{\gamma=1}^{k} \frac{\partial q'_{n+\mu}}{\partial q_{n+\gamma}} a_{\gamma i} \right]$$

$$(i = 1, 2, \dots, n);$$

ici  $\Theta$  et  $\theta_{\mu}$  sont les résultats d'élimination des vitesses dépendantes  $q'_{n+\nu}$  de  $\Gamma$  et  $\frac{\partial \Gamma}{\partial q'_{n+\mu}}$  à l'aide de (1). Il faut prendre les dérivées des  $q'_{n+\mu}$  en les remplaçant par les parties droites des égalités (1).

En introduisant les nouvelles variables  $p_i = \frac{\partial \Theta}{\partial a_i}$  et la fonction

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^{n} p_i q_i' - \mathbf{\Theta} - \mathbf{U},$$

en l'exprimant comme dépendante de  $p_i$ ,  $q_i$ ,  $q_{n+\nu}$ , l, nous remplaçons les équations (1), (2) par le système des équations de premier ordre

(3) 
$$dp_{i}:dq_{i}:dq_{n+\nu}:dt = -\frac{\partial \Pi}{\partial q_{i}} - \sum_{\nu=1}^{k} \frac{\partial \Pi}{\partial q_{n+\nu}} a_{\nu i} + S_{i}: \frac{\partial \Pi}{\partial p_{i}}: \sum_{i=1}^{n} b_{\nu i} p_{i} + b_{\nu}: I$$

$$(i = 1, 2, ..., n; \nu = 1, 2, ..., k),$$

οù

$$S_{i}(p_{i},q_{i},q_{n+\gamma},t) = \sum_{\mu=1}^{k} \theta_{\mu} \left[ \frac{da_{\mu i}}{dt} - \frac{\partial q'_{n+\mu}}{\partial q_{i}} - \sum_{\nu=1}^{k} \frac{\partial q'_{n-\mu}}{\partial q_{n+\nu}} a_{\nu i} \right];$$

ainsi que dans la partie droite il y aura un changement de variables; nous obtenons visiblement les fonctions  $b_{vi}$ ,  $b_v$  après les transformations des liaisons (1) aux nouvelles variables  $p_i$ .

2. Nous disons que le système (3) est transformé à la forme canonique, si, après l'introduction des nouvelles variables  $Q_i$ ,  $Q_{n+\nu}$ ,  $P_i$ ,  $P_{n+\nu}$ , T  $(i=1,2,...,n;\nu=1,2,...,k)$  nous obtenons un système tel que le suivant

$$dP_s: dQ_s: dT = -\frac{\partial K}{\partial Q_s}: \frac{\partial K}{\partial P_s}: 1$$
  $(s = 1, 2, ..., n + k),$   
C. R., 1914, 1° Semestre. (T. 158, N° 15.)

où  $K = \text{fonct.}(Q_s, P_s, T)$  et en plus les nouvelles variables seront liées par k relations

$$(4) \qquad \varphi_{\nu}(Q_{s}, P_{s}, T) = 0 \qquad (\nu = 1, 2, ..., k).$$

Il est évident qu'après cette transformation on peut réduire la résolution du problème du mouvement d'un système non holonome à l'intégration de l'équation Jacobi-Hamilton.

## 3. Le système des équations

$$dx_1: dx_2: \ldots : dx_{2m+1} = X_1: X_2: \ldots : X_{2m+1},$$

où  $X_1, X_2, ..., X_{2m+1}$  sont les fonctions des  $x_1, x_2, ..., x_{2m+1}$ , peut être considéré comme le premier système

$$\sum_{i=1}^{2m+1} \left( \frac{\partial \Xi_i}{\partial x_j} - \frac{\partial \Xi_j}{\partial x_i} \right) dx_i = 0 \qquad (j = 1, 2, \dots, 2m+1),$$

pour l'expression de Pfaff

(5) 
$$\sum_{i=1}^{2m+1} \Xi_i dx_i;$$

les fonctions  $\Xi_i$  (i=1, 2, ..., 2m+1) des variables  $x_1, x_2, ..., x_{2m+1}$  existent toujours et suffisent aux conditions que nous écrivons dans cette forme symétrique

$$\sum_{i=1}^{2m+1} \left( \frac{\partial \Xi_i}{\partial x_j} - \frac{\partial \Xi_j}{\partial x_i} \right) X_i = 0 \qquad (j = 1, 2, \dots, 2m+1).$$

Si l'expression (5) est représentée dans la forme normale

$$\sum_{i=1}^{2m+1} \Xi_i dx_i = -\Phi(y_1, y_2, \ldots, y_m; z_1, z_2, \ldots, z_m, y_0) dy_0 + \sum_{i=1}^{m} z_i dy_i,$$

où  $y_0, y_1, ..., y_m, z_1, ..., z_m$  sont les fonctions des variables  $x_i$  (i = 1, 2, ..., 2m + 1), le premier système correspondant a la forme canonique

$$dz_i:dy_i:dy_0=-\frac{\partial\Phi}{\partial y_i}:\frac{\partial\Phi}{\partial z_i}:$$
  $(1=1,2,\ldots,m);$ 

au cas d'existence des relations entre les variables  $x_1, x_2, \ldots, x_{2m+1}$ , entre les nouvelles variables  $y_0, y_i, z_i$ , il y aura des relations en même nombre.

Ainsi, pour la transformation du système donné dans la forme canonique, il faut et suffit de connaître un système des résolutions particulières des équations suivantes :

(6) 
$$\begin{cases} -\sum_{i=1}^{2m+1} \left( \frac{\partial \Phi^*}{\partial x_j} \frac{\partial y_0}{\partial x_i} - \frac{\partial \Phi^*}{\partial x_i} \frac{\partial y_0}{\partial x_j} \right) X_i + \sum_{i=1}^{2m+1} \sum_{l=1}^{m} \left( \frac{\partial z_l}{\partial x_j} \frac{\partial y_l}{\partial x_i} - \frac{\partial z_l}{\partial x_i} \frac{\partial y_l}{\partial x_j} \right) X_i = 0 \\ (j = 1, 2, \dots, 2m+1), \end{cases}$$

où  $\Phi^*$ ,  $z_i$ ,  $y_i$  sont les fonctions inconnues ( $\Phi^*$  désigne le résultat de l'expression de la fonction  $\Phi$  en fonction des variables  $x_i$ ,  $x_2$ , ...,  $x_{2m+1}$ ); le système des résolutions doit être tel qu'on pourra exprimer les variables  $x_i$ ,  $x_2$ , ...,  $x_{2m+1}$  en fonctions des variables  $y_0$ ,  $y_i$ ,  $z_i$ .

4. Les relations (6) donnent pour les équations (3) les conditions suffisantes et nécessaires de la transformation canonique. Par l'introduction des variables supplémentaires  $p_{n+\nu} = f_{n+\nu}(q_1, q_2, ..., q_{n+k}; p_1, p_2, ..., p_n, t)$ , où  $f_{n+\nu}$  sont les fonctions arbitrairement choisies, nous obtenons les relations (4).

Nous nous bornons à examiner le cas où il y a les conditions

$$a_{\nu} = 0, \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial q_{n+\nu}} = \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial q_{n+\nu}} = \frac{\partial a_{\mu i}}{\partial q_{n+\nu}} = 0 \qquad (\nu, \mu = 1, 2, ..., k),$$

et la force vive T est une fonction quadratique homogène des vitesses. Dans ce cas-là le système (3) se réduit au système

(7) 
$$dp_i: dq_i: dt = -\frac{\partial H}{\partial q_i} + \sum_{j=1}^n \sigma_{ij} \frac{\partial H}{\partial p_j}: \frac{\partial H}{\partial p_i}: 1.$$

où 
$$\sigma_{ij} = \sum_{\mu=1}^{x} \theta_{\mu} \left( \frac{\partial a_{\mu}}{\partial q_{j}} - \frac{\partial a_{\mu j}}{\partial q_{i}} \right)$$
 et  $\theta_{\mu}$  est exprimé en fonction des  $p_{i}$ ,  $q_{i}$ ,  $t$ , et

aux quadratures (1) après l'intégration du système (7).

Pour la transformation canonique de (7), il faut et suffit de remplir les conditions suivantes auxquelles doivent suffire les fonctions  $K^*$ ,  $Q_i$ ,  $P_i$ , T:

$$\frac{\partial (\mathbf{K}^{*}, \mathbf{T})}{\partial (\alpha, t)} - [\alpha, t] + \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial p_{i}} \left\{ \frac{\partial (\mathbf{K}^{*}, \mathbf{T})}{\partial (\alpha, q_{i})} - [\alpha, q_{i}] \right\}$$

$$+ \sum_{i=1}^{n} \left( -\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial q_{i}} + \sum_{j=1}^{n} \sigma_{ij} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial p_{j}} \right) \left\{ \frac{\partial (\mathbf{K}^{*}, \mathbf{T})}{\partial (\alpha, p_{i})} - [\alpha, p_{i}] \right\} = 0;$$

ici a est une des variables t, qi, pi et nous avons posé

$$\frac{\partial (K^{\star}, T)}{\partial (\alpha, \beta)} = \frac{\partial K^{\star}}{\partial \alpha} \frac{\partial T}{\partial \beta} - \frac{\partial K^{\star}}{\partial \beta} \frac{\partial T}{\partial \alpha}, \qquad [\alpha, \beta] = \sum_{\ell=1}^{n} \left( \frac{\partial P_{\ell}}{\partial \alpha} \frac{\partial Q_{\ell}}{\partial \beta} - \frac{\partial P_{\ell}}{\partial \beta} \frac{\partial Q_{\ell}}{\partial \alpha} \right).$$

Les conditions sont plus simples pour la recherche de telles transformations où les coordonnées restent sans changement. A telle recherche appartient la théorie du multiplicateur réduisant N  $(q_1, q_2)$  de M. Tchapliguine (Société mathématique de Moscou, t. XXVIII, p. 303), dans laquelle l'auteur a examiné une classe de telles transformations :  $P_1 = Np_1$ ,  $P_2$ ,  $Np_2$ ,  $T = \int N \, dt$  pour les systèmes à deux degrés de liberté qui sont soumis à quelques conditions.

PHYSIQUE. — Photométrie de la résonance superficielle de la vapeur de sodium sous l'excitation des raies D. Finesse des raies de résonance. Note de MM. L. Dunoyer et R.-W. Wood.

Cette Note est relative aux mesures que nous avons faites sur la manière dont varie l'intensité de la résonance superficielle de la vapeur de sodium (') avec l'intensité de la flamme salée qui sert à l'excitation. Elles nous ont fait connaître le maximum de rendement lumineux des résonateurs moléculaires et, en outre, d'une manière approchée, la largeur des raies D de résonance.

Le dispositif expérimental employé pour la production de la résonance superficielle a été celui-là même qui avait servi à l'un de nous pour des expériences préliminaires (²). La méthode photométrique consistait à comparer les intensités de la résonance superficielle et d'une couche de magnésie parfaitement blanche et mate déposée sur la paroi du ballon contenant la vapeur de sodium, cette couche recevant le même éclairement que l'image de résonance superficielle. Toutes nos mesures se rapportent à la température de 330° environ. L'ensemble de notre montage sera décrit ailleurs.

Si l'on prend pour unité la concentration d'une solution pulvérisée dans

<sup>(1)</sup> Sur la production de ce phénomène, voir R.-W. Wood, Phil. Mag., t. X, 1905, p. 513 et L. Dunover, Comptes rendus, t. 156, 1913, p. 423.

<sup>(2)</sup> L. Dunover, Journal de Physique, t. IV, 1914, p. 17.

la flamme sous des conditions données et contenant 300<sup>g</sup> de NaCl par litre, on pourra résumer dans le Tableau suivant les résultats obtenus (sur une ampoule neuve).

Concentrations.

 $0,020 \quad 0,015 \quad 0,010 \quad 0,005 \quad 0,004 \quad 0,003 \quad 0,002 \quad 0,001 \quad 0,0005$ 

Intensité retative de la résonance superficielle.

0,056 0,068 0,088 0,126 0,139 0,158 0,188 0,234 0,258

Pour des concentrations plus faibles, les mesures deviennent impossibles en raison de la minime intensité de la flamme et de la résonance.

La manière dont varie l'intensité de la résonance superficielle avec la richesse de la flamme éclairante est très aisée à comprendre si l'on se reporte aux anciennes expériences de M. Gouy (¹) et aux observations plus récentes et plus détaillées de Brotherus (²) sur les flammes salées. M. Gouy avait montré que si l'on enrichit progressivement la flamme, il arrive un moment où la partie centrale des raies n'augmente plus d'éclat, et que l'augmentation globale constatée sur la flamme provient d'une manière exclusive de l'élargissement des raies. Nos observations confirment donc, en le précisant, le fait déjà signalé par l'un de nous pour la vapeur de mercure (³) et par l'autre pour la vapeur de sodium (⁴), à savoir que les raies émises par résonance doivent être beaucoup plus fines que les raies excitatrices.

Nos mesures, rapprochées des déterminations photométriques de Brotherus, permettent d'indiquer une limite supérieure pour la largeur de nos raies de résonance. Elles mettent en évidence un minimum d'intensité très accusé au centre des raies D. D'après les conditions de ce minimum, on pourrait évaluer la largeur des raies de résonance à 0,14 Å, c'est-à-dire à 20 fois moins que la largeur des raies utilisées par Brotherus.

Mais les flammes qui ont fourni ces raies étaient beaucoup plus riches que les nôtres en sodium, et par conséquent leurs raies beaucoup plus larges que nos raies excitatrices. Aussi la limite supérieure précédente est-elle certainement bien trop élevée. On en obtient une autre sûrement plus approchée en utilisant les mesures interférentielles de MM. Fabry et

<sup>(1)</sup> Gouv, Ann. de Chim. et de Phys., t. XVIII, 1879, p. 75.

<sup>(2)</sup> Brotherus, Ann. de Phys., t, XXXVIII, 1912, p. 397.

<sup>(3)</sup> R.-W. Wood, Phil. Mag., t. XXIII, 1912, p. 689.

<sup>(4)</sup> L. Dunoyer, Comptes rendus, t. 156, 1913, p. 423.

Buisson (¹). La répartition de l'énergie dans une raie non renversée est telle que l'énergie comprise entre les longueurs d'onde x et x + dx, comptées à partir du centre de la raie, ait pour valeur  $ce^{-kx}$ , en désignant par c et k des constantes. Si l'intensité totale de la raie est I, et I' l'intensité de la raie de résonance, comprise entre  $-x_1$  et  $+x_4$ , on aura

$$e^{kx_1} = \frac{1}{1 - \frac{\overline{I}'}{\overline{I}}}$$

D'autre part, la demi-largeur de la raie d'émission  $\varepsilon$ , mesurée par MM. Fabry et Buisson, définit la constante k par la formule

On a donc

$$x_1 = \varepsilon \log \frac{1}{1 - \frac{1}{1}} : \log 2.$$

Or les mesures interférentielles ont donné, pour une flamme pauvre en sodium, la valeur  $\varepsilon = 0.04$  Å. Si nous admettons que cette flamme était au moins aussi riche que les plus pâles que nous ayons employées, lesquelles nous ont conduits à un rapport  $\frac{1}{1}$ , égal à  $\frac{1}{4}$  entre la résonance superficielle et l'éclairement qui la provoque (voir le Tableau ci-dessus), on tirera de la formule précédente

 $x_1 = 0,416, \quad \varepsilon = 0,016\text{\AA}.$ 

La largeur de nos raies de résonance doit donc être de l'ordre de 0,03 Å. C'est la même largeur que celle des raies fournies par l'arc du fer sous la

pression atmosphérique (2).

Ce calcul suppose toutefois que les résonateurs réémettent toute la lumière qu'ils reçoivent dans l'intervalle de longueurs d'onde 2x, autour du centre de la raie. Une expérience spéciale nous a permis de nous assurer qu'il en est bien ainsi. On recueille sur un miroir concave de grande ouverture la lumière émise par la résonance superficielle, dont on forme par ce moyen une image sur une autre région de la paroi du ballon; on obtient de la sorte une image de résonance superficielle secondaire. Mais on s'arrange de manière que le faisceau réfléchi par le miroir concave tombe partielle-

<sup>(1)</sup> FABRY et Buisson, Journal de Physique, t. II, 1913, p. 442.
(2) FABRY et Buisson, Journal de Physique, t. IX, 1910, p. 308.

ment sur la partie du ballon recouverte de magnésie; on peut donc comparer directement, sur deux plages contiguës, la résonance superficielle secondaire et la magnésie éclairée par la lumière émise par la résonance primaire. Or on constate que, dans ces conditions, la magnésie ne se distingue pas de la résonance secondaire. On est donc en droit de considérer que le rendement des résonateurs est égal à l'unité sous l'excitation de la résonance primaire, ou, ce qui revient au même, dans l'intervalle de longueurs d'onde égal à la largeur d'une raie de résonance.

ÉLECTRICITÉ. — Sur les quantités minima d'électricité et l'existence de quantités (quanta) plus petites que la charge d'un électron. Note (1) de M. FÉLIX EHRENHAFT, transmise par M. J. Violle.

Les hypothèses sur la nature de l'électricité, généralement adoptées, n'admettent nullement la divisibilité de la charge électrique dite électron, qui est actuellement de la plus grande importance en sa qualité de constante universelle supposée.

Déjà à l'occasion du Congrès des Naturalistes à Kænigsberg en 1910 et même antérieurement (²), j'ai insisté sur le fait qu'on ne peut regarder l'électron que comme une valeur moyenne. Les grandes différences entre les valeurs obtenues par les diverses méthodes, m'ont conduit à me demander si l'on doit voir ou non, dans ces charges électriques, une constante universelle. Il me semble donc nécessaire de prouver aussi que des particules isolées ne peuvent être porteurs de charges électriques plus petites que celles des électrons. J'ai le premier abandonné la méthode (³) de recherches jusqu'alors suivie. En supposant que les corpuscules de capacité minima soient aussi porteurs de charges électriques minima, j'ai déterminé les charges électriques de particules minima d'un métal précieux réduit à l'état colloïdal.

Ces corpuscules sont inertes au point de vue chimique et, par leur contraste optique, individuellement visibles sous une petitesse pour laquelle seraient invisibles les particules de toute autre matière.

<sup>(1)</sup> Transmise dans la séance du 30 mars 1914.

<sup>(2)</sup> Wien. Akademie Berichte, t. CXIX (IIa), mai 1910, p. 816. — Phys. Zeitschrift, t. XI, 1910, p. 619 et 940; t. XII, 1911, p. 34 et 261.

<sup>(3)</sup> Anzeiger d. Wien. Akad., no 7, 4 mars 1909.

J'ai établi, comme M. C. Doelter (1), la forme sphérique des particules par le microscope. Ainsi j'ai pu calculer à l'aide des lois de Stokes-Cunningham la masse et la charge d'une sphérule par l'observation de sa vitesse de chute et de l'ascension dans un champ électrique. Les résultats ainsi obtenus m'ont fait croire qu'assez souvent la charge des corpuscules reste très inférieure à celle des électrons. Mais les expériences récentes m'ont démontré, avec une sûreté parfaite, qu'il existe des charges au-dessous de 4,10-10 U. E. S.

Pour parer aux doutes (2) sur la forme sphérique des particules de Au, Ag et du mercure, j'en ai exécuté tout récemment des microphotographies avec le secours de M. L. Richtera en comparant les microphotographies à celles de surirella gemma, pleurosigma angulatum (tests d'Abbe), preuve absolue de la forme sphérique des particules, réfutant les objections de M. Perrin (loc. cit.).

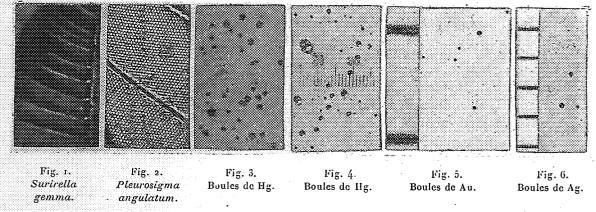


Fig. 1-4. — Une division du micromètre oculaire = 11,5. 10<sup>-5</sup> cm.
Fig. 5, 6. — Une division du micromètre objectif = 1. 10<sup>-3</sup> cm.
Fig. 4. — On voit distinctement la lumière réfléchie de la surface métallique. On y réussit par l'éclairage oblique.

La mobilité des particules peut aussi être calculée par leur mouvement brownien, d'après la théorie de M. Einstein (3), comme l'a fait M. M. de Broglie; ce calcul indépendant de l'autre est appliqué à ma méthode d'observation de particules isolées par M. E. Weiss. Le mouvement brownien permet de calculer la charge des particules sans rien supposer sur leur forme et leur densité. Mais il me semble n'être point logique d'aborder la question d'existence d'une quantité électrique indivisible en

(1) Wien. Akademie Ber., t. CXIX (II a), 1910, p. 839.

<sup>(2)</sup> Une remarque de M. J. Perrin me fait croire que ce fait lui a échappé (Comptes rendus, t. 152, p. 1166; La théorie du rayonnement et les quanta, 1912, p. 234, Gauthier-Villars).

<sup>(3)</sup> En 1907, j'ai constaté le mouvement brownien dans les gaz [Wien. Ber., t. CXVI (II a), 1907, p. 1175], et j'ai comparé les résultats qui en découlaient aux théories de MM. Einstein et Smoluchowski. Plus tard je suis revenu sur ces questions dans Physik. Zeitschrift, t. XII, 1911, p. 98 et 264.

s'appuyant sur une hypothèse quelconque ayant rapport avec la constitution moléculaire de la matière.

J'ai réussi dès 1910 à tenir en suspension des boules métalliques et à changer leur charge et récemment à déterminer le champ électrique  $E_1$  qui l'emporte sur la gravitation et à le diminuer jusqu'à la valeur  $E_2$ ; la sphérule de mercure montrait alors un mouvement de chute bien visible; la charge de la boule du poids m.g est comprise entre  $\frac{mg}{E_1} < l < \frac{mg}{E_2}$ .

On peut donc répondre aux deux questions : 1° l'électricité se présentet-elle en quanta? 2° en cas d'affirmation, le minimum de ce quantum est-il donné par la charge des électrons?

La première question peut être résolue affirmativement. En effet, j'ai réussi à enfermer chacune des charges consécutives de la même boule de mercure entre des limites telles que le rapport des nombres compris entre ces limites soit exprimable par des entiers simples, au degré d'exactitude atteint aujourd'hui. Des changements de la charge électrique, il suit que la charge minima supposée existant dans la nature ne saurait qu'être égale ou inférieure à l'un des plus grands diviseurs des charges d'un même corpuscule sphérique. Il s'ensuit encore que la réponse à la seconde question est négative. J'ai calculé 16 charges de boules de mercure (rayons 6-20.10-6 cm) dans CO2 et N purs. Prenant la limite supérieure des lois de Cunningham, 14 de ces charges étaient inférieures à celles des électrons, et toutes les seize, quand le calcul était fait avec la limite inférieure: 3,5, ..., 0,83, 0,69, 0,61, 0,60, 0,14. to-10 U.E.S. Par la formule de M. A. Einstein pour le mouvement brownien, j'ai pu constater que, sur 9 boules de mercure, les charges de 7 étaient plus petites que la charge de l'ion d'hydrogène. La charge minima calculée par les lois de Cunningham est entre 1,4 et 2,8.10-11 U.E.S.; du mouvement brownien résulte la valeur 8,41.10-11 U.E.S: Cependant on ne dira pas que ces charges étaient déjà le minimum parce que j'ai pu constater que les quanta, tout en restant mesurables dans les expériences actuellement préparées, allaient en décroissant avec les rayons (1).

<sup>(1)</sup> On obtient aussi une valeur moyenne des carrés du déplacement des sphères aux rayons au-dessous de 2.10-5 cm inférieure à celle qu'on pourrait calculer d'après la théorie de M. Einstein. Mes observations respectives ont été mal comprises par M. Perrin, en ce que je n'ai pas dit que les particules n'avaient point de mouvements browniens appréciables. Contrairement à l'avis de M. Einstein (Théorie du rayonnement et les quanta, p. 251), il existe en réalité, comme je le démontrerai ailleurs,

PHYSIQUE. — Sur l'interprétation des propriétés magnétiques des mélanges d'oxygène et d'azote (¹). Note (²) de MM. Albert Perrier et H. Kamer-Lingh Onnes, présentée par M. E. Bouty.

Dans une Note précédente, nous avons exposé qu'en diluant de l'oxygène (paramagnétique) dans de l'azote (diamagnétique), le coefficient d'aimantation du premier corps augmente en tendant vers la valeur qui satisfait à la loi de Curie; or on sait que la théorie cinétique de Langevin pour le paramagnétisme des gaz conduit à cette loi comme conséquence fondamentale. Cette théorie peut-elle être complétée et, le cas échéant, sur quels points doit elle être mise en accord avec les phénomènes observés jusqu'ici sur l'oxygène?

Plusieurs hypothèses ont été proposées pour cela; on peut les rattacher à deux types extrêmes: ou bien, sans toucher à la dépendance entre l'énergie de rotation et la température, on recourt à des actions purement intermoléculaires (polymérisations comme nous le pensions il y a quelques années ou énergies potentielles d'orientation supplémentaires telles que le « champ moléculaire ») ou bien inversement on se base sur une répartition de l'énergie différente de l'équipartitition (théorie des quanta).

Si nos expériences sur les mélanges avaient conduit simplement à une aimantation spécifique indépendante de la distance des molécules, elles eussent manifestement exclu, d'un seul coup, toutes les hypothèses du premier groupe et auraient constitué par là un experimentum crucis. On a vu que tel n'a pas été le cas; mais nous allons voir de plus qu'au contraire les actions mutuelles du type du champ moléculaire peuvent suffire à elles seules pour expliquer nos observations [par conséquent, en particulier, sans faire appel à la loi de Planck (3)].

une relation entre la vitesse de chute et la mobilité. Ainsi les différences entre les valeurs des charges minima des corpuscules très petits établies par les calculs basés sur les lois de Cunningham et les calculs basés sur le mouvement brownien, différences insignifiantes d'ailleurs, pour la comparaison de ces charges avec celles des électrons, céderaient aisément à une légère modification de la théorie de M. A. Einstein.

<sup>(1)</sup> Extrait du même Mémoire que la Note précédente.

<sup>(2)</sup> Présentée dans la séance du 30 mars 1914.

<sup>(3)</sup> Il n'est peut-être pas inutile de faire remarquer l'importance toute particulière de l'oxygène et de l'azote: ce sont en effet deux éléments, l'un para, l'autre diamagnétique, dépourvus d'action chimique mutuelle, miscibles en toute proportion

Supposons en effet que les actions mutuelles se réduisent à un champ moléculaire démagnétisant (hypothèse utilisée par P. Weiss, G. Foëx, Kamerlingh Onnes, Oosterhuis), on doit avoir

$$\chi(T+\Delta) = const.$$

Le Tableau II contient les valeurs  $\chi(T + \Delta)$  tirées de nos observations.

		Tableau II.		
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			$\chi(T + \Delta)$ .	*
Mélanges.	Δ.	$T = 77, 4_1$ .	$T = 70, 8_6$ .	$T = 64, 2_5$ .
1	29,5	o,6 <b>3</b> 15	0,0316	0,0315
II	i6,3	316	313	315
Ш,	9,5	., 316	316	$[312_{5}]$
IV	4,5	314	316	316
V	2,2	316	» .	314
_		Marianna . a a2.5		

Moyenne:  $0.0315_2$ .

Ce Tableau montre qu'au delà de la limite de précision des expériences la constance du produit est satisfaite et par là prouve ce que nous avancions; mais le fait de l'égalité du produit pour tous les mélanges démontre davantage encore, à savoir qu'on peut considérer les droites  $\frac{1}{\chi} = f(T)$  comme parallèles, ce qui exprime que la variation de densité de l'oxygène ne fait que modifier son aimantation spécifique sans faire varier sa constante de Curie.

L'oxygène liquide pur semble au premier abord faire exception. Kamerlingh Onnes et Oosterhuis ont trouvé que nos mesures de 1910 se laissent sensiblement représenter par une droite  $\frac{1}{\lambda} = f(T)$ , mais dont le coefficient angulaire dissère nettement de celui des mélanges; or nous avons pu nous rendre compte qu'on peut attribuer cette anomalie entièrement à la variation de densité par variation de température (synonyme de variation de concentration) et qu'en étudiant l'oxygène liquide pur à densité invariable, la courbé de variation thermique de son aimantation ne différerait presque certainement de celles des mélanges que par une nouvelle translation (voir Mémoire détaillé).

(distances moléculaires variables à volonté) et enfin liquides encore à très basse température. Observous à ce propos que les récentes recherches de Cabrera et Moles (Arch. de Genève, 1913) sur les solutions paramagnétiques de concentration variable sont de nature essentiellement chimique et admettent la loi de Curie; elles poursuivent un but essentiellement différent du nôtre.

La constante de Curie, commune à toutes les concentrations 0,03152, donnerait comme nombre de magnétons 14,11, tandis que celle de l'oxygène gazeux (Weiss et Piccard) conduit à 14 exactement pour la molécule rigide  $O_2$ ; cette différence peut toutefois être expliquée totalement déjà par une erreur négative inférieure à 0°,2 sur les températures les plus basses, elle pourrait avoir d'ailleurs aussi une origine d'ordre théorique que nous avons indiquée dans la Communication du Laboratoire de Leyde n° 139 d.

Poursuivant l'idée de l'existence d'un champ magnétique négatif, nos expériences permettent manifestement de se faire une idée sur la variation du champ moléculaire NJ avec la distance des molécules ou la densité.

Nous avons trouvé que le champ moléculaire varie sensiblement comme la densité, c'est-à-dire en raison inverse de la troisième puissance de la distance moyenne des molécules d'oxygène (').

Pour de grandes dilutions il semble varier un peu plus vite, mais le calcul fondé sur les différences avec la loi de Curie-Langevin, devient de plus en plus incertain à mesure que celles-ci s'atténuent, et la connaissance exacte de la loi, pour les faibles densités, exigerait une étude expérimentale de haute précision.

Pour la discussion des hypothèses autres que celle du champ moléculaire, nous renvoyons à notre travail détaillé (2).

CHIMIE ANALYTIQUE ET BIOLOGIQUE. — Analyse quantitative gravimétrique de l'urée. Note de M. R. Fosse, présentée par M. Sabatier.

Nous avons précédemment posé les bases d'une nouvelle méthode d'analyse qualitative de l'urée, sûre, simple et singulièrement sensible en indiquant que quelques centigrammes de ce corps, inclus avec d'autres substances dans un important volume de solution, peuvent être identifiés par l'analyse élémentaire; qu'un centième de milligramme ne saurait échapper à des procédés microchimiques et qu'il est enfin aisé de précipiter directement cet amide de ses solutions, même à l'énorme dilution du millionième (3).

<sup>(1)</sup> La loi découverte récemment par M. P. Weiss (Comptes rendus, t. 157, p. 1405, et t. 158, p. 29) est toute différente (inverse de la sixième puissance), mais elle concerne le champ positif de métaux dans des solutions solides et n'est, par suite, en aucune manière, en opposition avec la présente loi.

<sup>(2)</sup> Communications Leyden no 139d.

<sup>(3)</sup> Comptes rendus, t. 157, p. 948.

Ces résultats, dus au xanthydrol, découlent de la formation d'un composé défini, cristallisé, fort peu soluble et de poids moléculaire sept fois plus élevé que celui de l'urée:

$$O\left\langle \frac{C_6 H_7}{C_6 H_7}\right\rangle CH - NH - CO - NH - CH\left\langle \frac{C_6 H_7}{C_6 H_7}\right\rangle O$$

Le xanthydrol n'est pas moins précieux pour l'analyse quantitative de l'urée. La nouvelle méthode, qui repose sur son emploi, diffère essentiellement de celles qui sont en usage par son principe et le contrôle dont elle est susceptible.

Au lieu de détruire la carbamide et de ramener son dosage à la mesure de ses produits de décomposition, nous la transformons presque quantitativement, en son dérivé dixanthylé, caractéristique, que nous pesons.

Tandis qu'on ne peut vérifier si l'azote ou l'ammoniaque, recueillis dans les procédés actuels de dosage, proviennent de l'urée ou d'une autre substance azotée, il est au contraire possible et facile de contrôler par l'analyse élémentaire aussi bien l'identité que la pureté du précipité de l'analyse.

Nous examinerons dans cette Note, en vue de l'analyse de l'urine humaine et des animaux, le titrage de solutions aqueuses dont la teneur en urée est supérieure ou égale à 1<sup>g</sup> par litre.

### Composition du milieu employé pour le dosage de l'urée.

Solution titrée d'urée	em <sup>3</sup>	cm 20
Acide acétique cristallisable		70
Liqueur de xanthydrol à 1/10 dans l'alcool absolu	0,5	10
	5	100

Mode opératoire A. — La solution d'urée est additionnée d'abord de 3,5 fois son volume d'acide acétique, puis de son demi-volume de xanthydrol alcoolique.

Après 1 heure, la bouillie blanche, cristallisée, est essorée, lavée à l'alcool, séchée, pesée et analysée.

Titre en urée (litre).				Poids d'uré	e.	du xan		de l'uréine. Théorie N %:  0366. Trouvé N %
Théorie.	Trouvé.	Erreur.	Théorie.	Trouvé.	Erreur pour 100.	dans le	-	(méthode de Dumas):
5	4,93 4,955 4,934	-0,07 -0,045 -0,066	o,o5	o,0493 o,04955 o,04934	-1,4 $-0,9$ $-1,32$		O S	6,72 6,77 6,77
	2,04	40,04		0,0204		2	5	6,67
1{	1,0085 1,011	+0,0085 +0,011	0,02	0,02017 0,02022	+0,85 +1,1		O »	6,58 »

Si l'on compare les résultats du titrage de la solution d'urée à 55 avec ceux des liqueurs moins concentrées qui suivent, on constate que l'erreur commise change de signe. Tandis qu'elle est par défaut et oscille autour de — 1 pour 100 pour le titre de 55, elle s'élève à +2 pour 100 pour la liqueur à 25. L'explication de ce fait, qui peut paraître assez singulier, a priori, nous est donnée par l'analyse. Gelle-ci établit que la teneur en azote de l'uréine décroît légérèment et par conséquent aussi sa pureté, lorsque le rapport du xanthydrol à l'urée augmente dans le mélange réactionnel.

Mode opératoire B. — L'uréine est plus pure à l'analyse et l'erreur d'approximation de signe constamment négatif si, au lieu d'introduire en une seule fois le xanthydrol, on l'ajoute par petites portions.

Un volume de la liqueur à titrer reçoit d'abord 3,5 fois son volume d'acide acétique, puis un demi-volume de solution de xanthydrol, à  $\frac{1}{40}$  dans l'alcool méthylique, introduit en cinq fractions égales à dix minutes d'intervalle. Les cristaux sont recueillis une heure après la dernière addition.

Analyse de l'ureine. — La méthode de Dumas conduit à des nombres un peu trop élevés; celle de Schlæsing, appliquée au dosage de l'ammoniaque formée par l'hydrolyse de l'ureine, donne des chiffres plus approchés, si l'on tient compte de la quantité de cette base contenue dans les réactifs et aussi, dans certains cas, de l'alcalinité plus ou moins négligeable, cédée au distillatum par la partie en verre descendante de l'appareil distillatoire.

Analyse de l'uréine pure, ayant subi deux cristallisations. Trouvé N pour 100: 6,85 (méthode Dumas); 6,661 (méthode Schlæsing); Théorie, N pour 100: 6,66.

Titre en urée (litre).								
Theorie.	Trouvé.	Erreur.	Théorie.	Trouvé.	Erreur pour 100.	thydrol à l'urée.		Schlesing.
1 {	0,9 <u>9</u> 25 0,9 <u>9</u> 0	—o,0075 —o,01	0,02 »	o,01985 0,0198	—о,75 — г	ъ́о	6,64	$6,\stackrel{4}{5}2$
2 {	1,98 1,978	-0,02 -0,022	D	0,0198 0,01978	— 1,07	25	6,68	6,57
3	2,943 2,932	0,057 0,068	» 0,04	0,01962 0,0391	-1,8 -2,1	16,6 »	6,74	6,58 6,60
4	3,914 3,89 3,997	-0,086 -0,11 -0,093	0,02 » 0,04	0,01957 0,01945 0,039017	-2,1 $-2,7$ $-2,3$	12,5 » »	6,78	6,63
5	3,90 4,884 4,856	-0,10 -0,116 -0,144	» 0,025 »	0,039 0,02442 0,02428	-2,5 $-2,2$ $-2,3$	n .	6,83	6,66 6,63

PHYSIOTHÉRAPIE. — De la répartition rationnelle des repas chez l'homme dans le cycle nycthéméral. Note (¹) de M. J. Bergonié, présentée par M. d'Arsonval.

Lorsqu'on a tracé la courbe de la variation de la dépense énergétique pendant le cycle nycthéméral d'un sujet déterminé, de vie régulière et à la ration d'entretien, on peut essayer de rechercher la meilleure répartition de ses repas et leur importance (nombre de calories des aliments absorbés), pour faire correspondre les disponibilités d'énergie à la demande au même instant. Ceci ressemble à la question que se posent les ingénieurs d'une station centrale : étant donnée la courbe des besoins d'énergie d'un réseau ou d'un secteur, quand faudra-t-il charger les grilles?

Or il y a un temps perdu entre le moment où le combustible eat introduit et celui où la vapeur est à la pression et en quantités convenables pour suffire aux besoins. De même entre le moment de l'ingestion des aliments et l'arrivée dans le muscle de la glycose qui en provient. Ce temps perdu est variable avec chaque aliment; certains

<sup>: (4)</sup> Présentée dans la séance du 30 mars 1914.

aliments seront les premiers prêts à être brûlés: tels les hydrates de carbone, et particulièrement les sucres, dont quelques-uns, comme la glycose, la lévulose et la maltose, sont si rapidement assimilables qu'ils peuvent être injectés dans les veines, sans digestion aucune (Claude Bernard); puis viendront les sucres à invertir, les amidons cuits, dont l'hydrolyse va si vite. Les protéides, et notamment les protéides coagulés, ne peuvent entrer immédiatement dans le torrent circulatoire, car ils sont peu ou pas modifiés par le sucre gastrique; il faut que la trypsine pancréatique et l'érepsine intestinale interviennent et agissent plus ou moins longuement sur eux pour les transformer en acides aminés. Quant aux graisses, il faut, avant d'être brûlées, qu'elles soient transformées en graisses neutres, émulsionnées, décomposées en acides gras et recomposées ensuite.

Bien que l'évaluation en chiffres absolus du temps perdu entre l'ingestion d'un repas et son utilisation soit difficile, car il dépend non seulement de la composition du repas, mais encore des constantes digestives du sujet (His), on peut cependant estimer qu'avec la composition du repas ordinaire (Gautier): 1 de graisses, 1 de protéides et 4 à 5 d'hydrates de carbone, l'utilisation commence presque immédiatement et les disponibilités d'énergie croissent jusque vers 3 heures après le repas, pour décroître ensuite de plus en plus lentement.

Un autre fait bien démontré, dont il faut tenir compte, c'est que tout repas s'accompagne, presque immédiatement, d'une émission en surplus d'énergie (Voit, Zuntz-Lambling, etc.). On a noté que ce supplément émis est à peu près de 10 à 15 pour 100 de la dépense de fond (1600<sup>cal</sup>). Il sera donc inutile de gaspiller cette énergie en placant un repas au moment où le besoin est très bas.

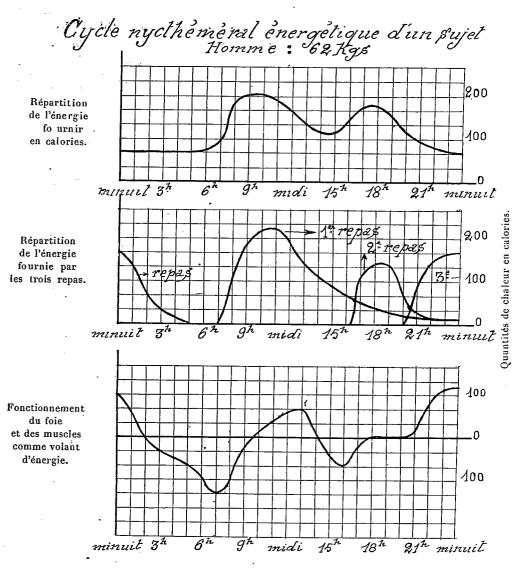
Ensin, il faut encore tenir compte de la fonction glycogénique du foie, ce volant d'énergie qui, comme l'ancienne batterie d'accumulateurs des stations centrales, rend, aidé des muscles, au moment du repos digestif, l'énergie emmagasinée au moment des disponibilités en excès. Si l'on compte sur une réserve totale de glycogène de 75s à 1205 pour 15005 de tissu hépatique (Landouzy et L. Bernard) et à peu près autant pour les muscles en glycose, on trouve que ce volant d'énergie peut facilement emmagasiner ou restituer de 600° à 1000° al, sans arriver à épuisement ou à saturation.

Puisque nous avons supposé le sujet à sa ration d'entretien, nous n'avons pas à nous préoccuper des réserves graisseuses qu'il peut posséder; il ne les utilise, ni ne les accroît pendant la vie régulière dont nous essayons d'analyser le bilan.

De ces considérations, rapprochées de la courbe des dépenses nycthémérales d'énergie, nous pouvons tirer les déductions suivantes : 1° les heures qui conviennent le moins bien aux repas importants, c'est, d'une part, 12<sup>h</sup> et 13<sup>h</sup> (de midi à 1<sup>h</sup>), et 19<sup>h</sup> et 20<sup>h</sup> (7<sup>h</sup> et 8<sup>h</sup> du soir). La courbe des besoins énergétiques va passer, en effet, quelques instants après, par deux minima, et tout gros repas (1200<sup>cal</sup> et plus), pris à ce moment, ne peut que surcharger le foie, en restant longtemps inutilisé.

2º L'heure la meilleure pour le principal repas de notre sujet est 7<sup>h</sup>30<sup>m</sup> du matin, au moment où la courbe des dépenses s'élève rapidement, passe

par le grand maximum et reste longtemps élevée. Le repas en question devra fournir, non seulement l'énergie des 4 à 5 heures suivantes, mais encore le complément que le foie, vidé par l'abstinence nocturne, doit



emmagasiner; soit, pour notre sujet, 1400<sup>cal</sup> à 1500<sup>cal</sup>, total fréquemment observé.

4° Un autre repas sera bien placé vers 4<sup>h</sup> 30<sup>m</sup> du soir, 16<sup>h</sup> 30<sup>m</sup> (thé), petit repas de 300<sup>cal</sup> à 400<sup>cal</sup> environ.

C. R., 1914, 1° Semestre. (T. 158, N° 15.)

3º Enfin, un troisième repas, moyen, vers 20h (dîner) de 700º à 800º al, complétera la ration alimentaire du sujet et sera réparti, grâce au foie, entre toutes les heures nocturnes de jeûne. Les courbes ci-jointes, en correspondance, traduisent ces données expérimentales et théoriques, ainsi que le rôle de volant d'énergie du foie chez le sujet en question.

Expérimentalement, les repas ont été distribués, d'après ces idées, dans une famille dont fait partie le sujet observé, et cela depuis plus de six années. Les résultats, au point de vue de la santé générale, ont été des plus satisfaisants.

La séance est levée à 4 heures.

Ph. v. T.

#### BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

### Ouvrages reçus dans la séance du 14 avril 1914.

Congrès international de l'Enseignement technique supérieur. Enseignement des Sciences mathématiques, naturelles et techniques. dans les écoles supérieures, par Walther von Dyck. Ixelles-Bruxelles, N. Vandersypen, 1911; 1 fasc. in-8°. (Présenté par M. Appell.)

Ueber die mathematische Erkenntnis, von A. Voss. (Der Kultur der Gegenwart; III, I: Mathematik; III.) Berlin et Leipzig, B.-G. Teubner, 1914; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Appell.)

Observatoire de Ksara, au Liban (Saad-naïl, par Beyrouth, Syrie). Bulletin météorologique; 2e série, 1re année, 1913. Beyrouth, Imprimerie catholique; 1 fasc. in-4°. (Présenté par M. Ph. van Tieghem.)

R. Osservatorio astronomico al Collegio romano. Memorie ed osservazioni, pubblicate per cura di E. MILLOSEVICH, Direttore dell' Osservatorio; 3º série, t. IV, 1ºº Partie. Rome, 1913; 1 vol. in-4º.

R. Osservatorio di Catania. Catalogo astrofotografico 1900,0: Zona di Catania; t. IV, 1re Partie. Catanes, 1913; 1 sesc. in-4°.

Klimatographie von Österreich, herausgegeb. v. der Direktion der K. K. Zentralanstalt für Meteorologie und Geodynamik; VI: Klimatographie von Kärnten, von Dr. V. Conrad. Vienne, 1913; 1 vol. in-4°.

Icones Plantarum Formosanarum nec non et Contributiones ad Floram Formosanam, auctore B. HAYATA; t. III. Taihoku, Gouvernement de Formose, 1913; 1 vol. in-8°.

Kolloidale Substanz als Energiequelle für die mikroskopischen Schusswaffen der Cælenteraten, von Ludwig Will; mit 10 Textfiguren. (Phys.-math. Abh., 1914, no 1.) Berlin, Georg Reimer; 1 fasc. in-4°.

Archiv für Frauenkunde und Eugenik, herausgegeb. v. Max Hirsch; Gratis-Probeheft. Wurtzbourg, Curt Kabitzsch, 1914; 1 fasc. in-8°.

Las ovejas de lina, fin de una leyenda, par Julio Besnard. Santiago du Chili, 1913; I fasc. in-8°.

Annales de la Société scientifique de Bruxelles; 38° année, 1913-1914, fasc. 1. Louvain, 1914; 1 fasc. in-8°.

Annual Report of the Smithsonian Institution, 1912. Washington, 1913; 1 vol. in-8°.

Fennia. Bulletin de la Société de Géographie de Finlande; t. XXXIII, 1912-1913. Helsingfors; 1 vol. in-8°.

Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles, série III, B (Sciences naturelles), t. II, livraison 1. La Haye, Martinus Nijhoff, 1914; 1 fasc. in-8°.

Annaes scientificos da Academia polytechnica do Porto; i. IX, nº 1. Combre, 1914; 1 fasc. in-8°.

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 20 AVRIL 1914.

PRÉSIDENCE DE M. P. APPELL.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

SPECTROSCOPIE. — Effets des variations de voltage sur l'intensité des radiations d'arc obtenues avec un dispositif alimenté par du courant alternatif. Note de MM. MAURICE HAMY et MILLOCHAU.

L'appareil, imaginé par l'un de nous ('), pour obtenir les radiations d'arc des solides en faisant emploi de courant alternatif, donne des spectres toujours de même intensité, pour une même substance, quand on opère dans des conditions identiques de voltage, de durée de pose et de développement des clichés. C'est, du reste, en vue d'arriver à un pareil résultat que ce dispositif a été créé.

Lorsque le voltage varie, l'expérience montre que, pour impressionner la couche sensible de façon à obtenir des raies d'aspect identique sur les spectrogrammes, il faut modifier le temps de pose dans des proportions considérables. Le voltage du secteur parisien de la rive gauche oscillant continuellement, descendant parfois à 95 volts et montant à 125, cette circonstance nous a amenés à étudier la loi de variation du temps de pose en fonction des indications du voltmètre. A cet effet, nous avons fait emploi d'un transformateur permettant d'amener le voltage à un nombre d'unités quelconque entre ces limites. Les expériences ont été faites en prenant le secondaire de ce transformateur comme source d'énergie électrique et en opérant entre 95 et 125 volts, de 5 en 5 unités. On a cherché, par tâtonnement, le temps de pose T convenant à chaque cas particulier, pour obtenir

<sup>(1)</sup> Voir Comptes rendus, t. 155, p. 631, et t. 157, p. 1111.

C. R., 1914, 1° Semestre, (T. 158, N° 16.)

une impression constante. L'ensemble des résultats trouvés montre que T est très exactement représenté par l'expression

$$T = kV^{-9}$$

V étant le voltage aux bornes du secteur et k une constante dépendant de la luminosité du spectroscope et de la résistance constante intercalée dans

le circuit de l'appareil (6 ohms).

A titre de curiosité, nous avons voulu nous rendre compte du degré d'exactitude de l'exposant — 9, assez déconcertant a priori, qui figure dans l'expression de T et, à cet effet, nous avons appliqué la formule au voltage 75, tout à fait en dehors des expériences. Nous avons trouvé, même dans ce cas, un accord sinon complet avec l'observation, du moins très approché. Il semble, d'ailleurs, pour ce très bas voltage, que les raies « enhanced » de Lockyer aient une tendance à se renforcer par rapport aux autres.

L'émission lumineuse fournie par l'appareil n'est pas continue. Elle se présente, pour des raisons qui ont été exposées antérieurement, sous forme de flammes apparaissant et disparaissant alternativement à intervalles de 1,5 seconde environ. Dans les expériences rapportées ci-dessus, les poses photographiques ont été mesurées d'après le nombre de flammes qui prennent naissance pendant la période d'exposition de la couche sensible à la lumière. C'est le procédé le plus commode pour obtenir une bonne appréciation de la durée d'action des radiations sur la plaque photographique.

CHIMIE ORGANIQUE. — Action de l'amidure de sodium sur les allyldialcoylacétophénones. Méthode générale de synthèse des trialcoylpyrrolidones. Note de MM. A. HALLER et ÉDOUARD BAUER.

Dans nos premières recherches concernant l'allyldiméthylacétophénone ('), nous avons fait remarquer qu'à l'encontre des autres trialcoylacétophénones, la cétone allylée ne se dédouble pas en amide diméthylallylacétique et benzène quand on chauffe sa solution dans les carbures benzéniques, avec l'amidure de sodium. Quelle que fût la durée du traitement, on régénéra la cétone inaltérée. Une étude systématique des conditions dans lesquelles il faut se placer pour réaliser le dédoublement

<sup>(1)</sup> A. Haller et Éb. Bauer, Comptes rendus, t. 148, 1909, p. 71.

cherché nous a montré que l'emploi d'une trop grande quantité de solvant constituait un obstacle à la réaction.

Les conditions suivantes ont été trouvées les plus favorables à la scission de l'allyldiméthylacétophénone, ainsi qu'à celle de ses homologues:

Volumes égaux de la cétone et de benzène sont additionnés d'une fois un quart la quantité théorique d'amidure de sodium finement pulvérisé et le tout est maintenu à l'ébullition pendant 4 ou 5 heures. On décompose ensuite la liqueur en y ajoutant peu à peu de l'eau, on neutralise exactement avec un acide et, après avoir été saturée par du sulfate d'ammoniaque, la solution aqueuse est épuisée à plusieurs reprises au moyen de l'éther. Par évaporation de la solution éthéro-benzénique et rectification du résidu, on obtient un produit qui distille à 123°-124°, sous 16mm, et dont les solutions, dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, fournissent des aiguilles blanches fondant à 92°.

L'analyse élémentaire assigne à ce produit la formule C'H'3ON qui est celle de l'amide de l'acide allyldiméthylacétique qui aurait dû se former suivant la réaction générale établie précédemment avec les trialcoylacétophénones :

Le composé obtenu ne répond toutesois à aucun des caractères d'une amide d'acide non saturé. En effet :

- 1º Il ne décolore pas l'eau de brome, ce qui montre l'absence de la double liaison:
- 2° Chauffé à l'ébullition pendant plusieurs heures avec de la potasse alcoolique, il reste intact et ne donne pas trace d'ammoniaque;
- 3º Il résiste à l'action réductrice du sodium et de l'alcool et est régénéré de la solution avec ses propriétés primitives. Or on sait que c'est là un mode de transformation des amides en alcools primaires.

Ne possédant pas les propriétés fonctionnelles de l'amide allyldiméthylacétique, le produit C<sup>7</sup>H<sup>13</sup>ON doit donc avoir la constitution d'un corps cyclique et être envisagé comme une pyrrolidone triméthylée ou comme une pipéridone diméthylée

3.3.5-Triméthylpyrrolidone 2.

3.3-Diméthylpipéridone 2.

Ces deux composés représentent aussi, respectivement, le premier la

lactame de l'acide  $\alpha\alpha$ -diméthyl- $\gamma$ -aminovalérianique et le second la lactame de l'acide  $\alpha\alpha$ -diméthyl- $\delta$ -aminovalérianique

Nous allons montrer par un ensemble de réactions, et par la synthèse, que le produit obtenu est bien de la 3.3.5-triméthylpyrrolidone.

Action de l'acide chlorhydrique. — Si le dérivé fondant à 92° est très stable vis-à-vis de la potasse alcoolique, il n'en est pas de même avec l'acide

chlorhydrique.

Sans action à la température de 100°, cet acide, à l'état concentré, détermine la rupture de la chaîne, quand on chauffe à 120°, en tube fermé, pendant 12 heures, un mélange de 65 de produit avec 105 d'acide chlorhydrique. La solution acide, évaporée au bain-marie, fournit en effet de beaux cristaux incolores fondant à 164° et dont la composition répond à C<sup>7</sup>H<sup>15</sup>O<sup>2</sup>NHCl, formule qui représente le chlorhydrate de l'acide αα-diméthyl-γ-amidovalérianique

La solution aqueuse de ce chlorhydrate précipite l'acide chloroplatinique en donnant un chloroplatinate se présentant sous la forme de petites aiguilles orangées

[C7H15O2NHCl]2PtCl6.

Traité en dissolution dans l'eau par les alcalis, le même chlorhydrate régénère la lactame fondant à 92°. Ce corps se comporte donc comme le chlorhydrate de l'acide αα-diméthyl-γ-amidobutyrique, que M. Blaise (') a obtenu par une voie toute différente, et dont les solutions fournissent également, sous l'influence des alcalis, une lactame : la 3.3-diméthylpyrrollidone

<sup>(1)</sup> BLAISE, Bull. Soc. ch., 3° série, t. XXI, p. 545; Comptes rendus, t. 128, p. 676.

Chlorhydrate de l'ax-diméthyl-\u03c4-aminovalérianate d'éthyle

$$HCI.NH^{2}.CH - CH^{2}.C \xrightarrow{CH^{3}} CH^{3}$$
 $CH^{3}$ 

Ce sel a été préparé en saturant d'acide chlorhydrique une solution de chlorhydrate de l'acide aminé dans l'alcool absolu, et abandonnant le mélange à l'évaporation spontanée sous une cloche à dessiccation. Au bout de quelques jours il reste une huile jaune, incristallisable, qui, traitée par la quantité théorique d'oxyde d'argent hydraté, fournit, au lieu de l'éthersel aminé, la lactame fondant à 92°. L'amino-éther ne paraît donc pas stable.

Chloroplatinate [CºH¹¹O²NHCl]²PtCl¹. – La solution aqueuse du chlorhydrate de l'éther aminé donne avec le chlorure de platine un précipité en paillettes orangées dont la composition répond à celle d'un chloroplatinate normal.

Méthylation de ta triméthylpyrrolidone-N-méthyl-3.3.5-triméthy/pyrrolidone

Une dissolution de 125,7 de pyrrolidone triméthylée, dans l'éther anhydre, est additionnée de 45 d'amidure de sodium bien pulvérisé. On chauffe et, après 2 heures d'ébullition, on ajoute 185 d'iodure de méthyle. L'ébullition est encore maintenue pendant 5 heures. Après refroidissement on verse le produit sur de la glace, on sature la solution aqueuse par du sulfate d'ammoniaque et on l'épuise avec de l'éther. Le produit débarrassé de l'éther est finalement rectifié. Rendement : 90 pour 100.

La N-méthyl-3.3.5-triméthylpyrrolidone constitue un liquide très mobile, distillant à 92°-96° sous 15<sup>mm</sup>, c'est-à-dire 30° plus bas que la triméthylpyrrolidone.

Oxydation de la triméthylpyrrolidone-3.3.5-triméthyl-5-oxypyrrolidone

$$(CH^3)^2C CH^2 \\ CO CH^3 \\ NH$$

Cette oxydation a été effectuée au moyen d'une solution de permanganate de potasse à 4 pour 100. Lente à froid, elle devient assez rapide à 50°. Quand elle est terminée, on filtre et on lave le précipité de MnO² à l'eau bouillante. Les liqueurs sont réduites au bain-marie et abandonnées à la cristallisation. Il se dépose des cristaux brillants qui, recristallisés dans l'eau, fondent à 165° et répondent à la formule C<sup>7</sup>H<sup>13</sup>O²N.

Ce corps est très soluble dans l'eau, l'alcool et le benzène, très peu soluble dans l'éther, insoluble dans l'éther de pétrole.

Sa constitution a été établie en le soumettant pendant 6 heures, à 110°, à l'action de l'acide chlorhydrique, en tubes scelles. On obtient dans ces conditions, outre du chlorhydrate d'ammoniaque, des cristaux fondant à 74°, dont la composition répond à celle de l'acide mésitonique et qui ont été identifiés avec ceux provenant d'une préparation de cet acide. Le mélange des cristaux fond à la même température de 74°.

Cette réaction nous a permis de fixer la constitution du produit de dédoublement de l'allyldiméthylacétophénone et de son composé d'oxydation.

Sous l'action de l'acide chlorhydrique, ce dernier est hydrolysé, puis cède de l'ammoniaque pour donner l'acide cétonique

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^2 \\ COH \\ CH^3 \\ \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^2 \\ CH^3 \\ \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^2 \\ CH^3 \\ \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^2 \\ COOH \\ CH^3 \\ \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH^3 \\ CH^2 \\ COOH \\ CH^2 \\ \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH^3 \\ CH^2 \\ COOH \\ CH^3 \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ CH^2 \\ COOH \\ CH^3 \\ \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH^3 \\ CH^2 \\ COOH \\ CH^3 \\ \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH^3 \\ CH^2 \\ COOH \\ CH^3 \\ \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH^3 \\ CH^2 \\ COOH \\ CH^3 \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^2 \\ COOH \\ CH^3 \\ \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^2 \\ COOH \\ CH^3 \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^2 \\ COOH \\ CH^3 \\ \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^2 \\ COOH \\ CH^3 \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ CH^$$

Cette réaction ne pourrait s'interpréter en admettant pour notre corps une formule pipéridonique.

Oxydation de la triméthylpyrrolidone au moyen de l'acide nitrique. — Quand on fait bouillir la pyrrolidone avec de l'acide azotique de densité 1,25, il se produit une oxydation lente et l'on obtient de l'acide diméthylmalonique.

Ce fait n'a rien de surprenant, car on sait que l'acide mésitonique, traité dans les mêmes conditions par de l'acide azotique de densité 1,3, donne naissance non à de l'acide diméthylsuccinique, mais au même acide diméthylmalonique.

Synthèse de la 3.3.5-triméthylpyrrolidone 2 en partant de l'acide mésito-

nique. — Bien que les différents dédoublements auxquels donnent lieu la triméthylpyrrolidone et son produit d'oxydation au moyen du permanganate de potasse confirment sa constitution, nous avons cru devoir en réaliser la synthèse totale en partant de corps sur la formule desquels il ne

Plane aucun doute.

Nous sommes partis à cet effet de l'oxyde de mésityle que nous avons traité par du cyanure de potassium suivant la méthode imaginée par A. Lapworth (¹), et le produit obtenu a été saponifié. On obtient, dans ces conditions, un mélange d'acide mésitonique et d'acide mésitylique qu'on sépare le plus facilement par distillation fractionnée sous pression réduite de leurs éthers éthyliques. Après saponification de son éther, l'acide mésitonique est traité par de la phénylhydrazine et l'hydrazone obtenue est réduite. Les réactions successives que nous venons d'énumérer peuvent se traduire de la façon suivante :

Acide αα-diméthyl-γ-aminovalérique.

Triméthylpyrrolidone.

La réduction de la phénylhydrazone doit s'effectuer en milieu alcoolique, au moyen de l'amalgame de sodium à 4 pour 100, et de façon que la solution soit toujours acide (acide acétique). Pendant l'opération, on évitera également de dépasser la température de 5° à 8°. Après la réduction, on filtre, pour séparer l'acétate de sodium, et la solution est distillée sous pression réduite de façon à éliminer la majeure partie de l'alcool. Le résidu est repris par l'eau et rendu faiblement alcalin. La solution préalablement saturée de sulfate d'ammoniaque est enfin épuisée à l'éther. La liqueur éthérée est évaporée et l'huile restante est rectifiée dans le vide. On sépare d'abord l'aniline, puis on recueille une portion passant de 115° à 125°, sous 15mm, et qui se prend rapidement en masse. Après une cristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, on obtient la triméthylpyrrolidone cherchée sous la forme de beaux cristaux

<sup>(1)</sup> ARTHUR LAPWORTH, Journ. chem. Soc., t. LXXXV, 1904, p. 1214.

fondant à 92°, identiques à ceux obtenus par dédoublement de l'allyldiméthylacétophénone.

La constitution de la 3.3.5-triméthylpyrrolidone 2 peut donc être considérée comme parfaitement établie.

Nous nous proposons de continuer ces recherches et de préparer quelques homologues supérieurs de cette pyrrolidone en partant, notamment, des allylméthyléthyl et allyldiéthylacétophénones.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur le sous-azoture de carbone. Action de l'ammoniac et des amines. Note de MM. Charles Moureu et Jacques-Ch. Bongrand.

Le sous-azoture de carbone C<sup>4</sup> N<sup>2</sup>, obtenu par nous il y a quelques années (<sup>4</sup>), jouit d'une remarquable activité chimique. Il réagit avec une grande netteté, et parfois très énergiquement, sur les corps les plus divers : halogènes, ammoniac, amines, alcools, sels d'argent, etc. Nous nous proposons de décrire sommairement, dans la présente Note, les réactions que donnent, avec ce curieux composé, l'ammoniac et les amines.

I. Action de l'ammoniac. – Aminobutène-dinitrile

$$CN - C(NH^2) = CH - CN$$
.

a. L'attaque du sous-azoture de carbone par le gaz ammoniac est immédiate et extrêmement violente. Elle est encore très vive quand les deux substances antagonistes ont été au préalable diluées dans une grande quantité du solvant.

Les meilleures conditions à réaliser, pour une bonne préparation, nous ont paru être les suivantes : 1° on met en œuvre molécules égales de sous-azoture et d'ammoniac; 2° les substances sont rigoureusement pures et en solution dans de l'éther bien exempt d'eau et d'alcool; 3° on opère dans une atmosphère d'hydrogène pur et sec; 4° le sous-azoture en solution éthérée  $(\frac{1}{100})$  est introduit goutte à goutte, avec agitation continue du mélange, dans une solution également éthérée de gaz ammoniac  $(\frac{1}{400})$ ; 5° les deux liqueurs doivent être au préalable refroidies au voisinage de  $-70^{\circ}$  (neige carbonique + acétone), et cette température doit être maintenue pendant toute la durée de l'opération.

Quelques précautions qu'on prenne, le mélange se colore toujours en brun plus ou moins foncé, et l'on observe même, en général, l'apparition de traces d'un précipiténoir. A la fin, on laisse le mélange se réchausser lentement jusqu'à la température

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 150, 1910, p. 225,

ambiante, on filtre rapidement, et l'on évapore le solvant à froid dans le vide sulfurique. Le poids du résidu est toujours voisin de celui qui correspond à la fixation d'une molécule d'ammoniac sur une molécule de sous-azoture.

Le produit brut est une sorte d'enduit brun, dont la solution dans l'éther est rouge carmin. On en isole aisément un corps pur, bien cristallisé, en traitant à froid la solution éthérée par du noir animal, qui la décolore, et évaporant ensuite l'éther dans le vide sulfurique à froid.

Nous traitions d'ordinaire, par cette méthode, des quantités de sous-azoture voisines de 15. Les rendements en produit pur dépassaient toujours 60 pour 100.

Le corps se présente en fines aiguilles, qui fondent à 131° (fusion instantanée au bloc Maquenne). Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et l'alcool, peu soluble dans le chloroforme et le benzène.

Sa teneur en azote correspond à la formule C<sup>4</sup> N<sup>3</sup> H<sup>3</sup> (N pour 100, 44,55; calc., 45,16).

b. Les acides en solution aqueuse le décomposent rapidement, surtout à chaud, avec formation d'acide cyanhydrique, d'ammoniaque et d'acide cyanacétique.

Le mode opératoire suivant nous a permis d'étudier le dédoublement d'une manière très précise :

On chausse le produit, au bain-marie bouillant, avec 50 parties d'acide sulsurique demi-normal. Un courant d'azote, qui traverse le mélange, entraîne l'acide cyanhy-drique dans un tube de Liebig renfermant de la lessive de potasse. On suit la marche de l'électrolyse en titrant de temps en temps l'acide cyanhydrique par la méthode cyanimétrique de Denigès; elle est pratiquement complète au bout de 2 heures.

La liqueur sulfurique est additionnée d'eau de baryte en léger excès. On entraîne, l'ammoniac déplacé, au moyen d'un courant de vapeur d'eau, dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, qui fournira, par évaporation, le chlorure d'ammonium correspondant.

L'acide cyanacétique se trouve à l'état de sel dans la liqueur barytique. Celle-ci, après neutralisation par l'acide sulfurique et filtration, est concentrée au bain-marie sous pression réduite jusqu'à réduction à un faible volume. On ajoute à la liqueur résiduelle un grand excès d'acide sulfurique à 40 pour 100, et, après filtration, on en extrait l'acide cyanacétique par des agitations répétées à l'éther. Cet acide a été identifié par son point de fusion, un titrage alcalimétrique et un dosage d'azote.

Nous tenons à faire observer que la réaction du dédoublement de notre produit par l'acide sulfurique étendu est parfaitement nette, ce qui permet d'opérer sur de petites quantités de matière. A titre d'exemple, nous indiquerons que o<sup>5</sup>,448 de substance ont fourni o<sup>5</sup>,128 d'acide cyanhydrique, o<sup>5</sup>,079 d'ammoniac et o<sup>5</sup>,274 d'acide cyanacétique, alors que les quantités théoriques respectives (1<sup>mol</sup> de chacun de ces trois corps pour 1<sup>mol</sup> de substance traitée) sont o<sup>5</sup>,130, o<sup>5</sup>,082 et o<sup>5</sup>,408. L'écart entre le nombre expérimental et le nombre calculé n'est sensible que pour l'acide cyanacétique; mais

on connaît la grande solubilité de cet acide dans l'eau, et son extraction totale est fort longue et difficile.

c. Nous pouvons donc considérer l'hydrolyse comme s'effectuant quantitativement d'après l'équation suivante :

La constitution du corps en découle immédiatement : c'est l'amino-butène-dinitrile  $CN-C(NH^2)=CH-CN$ , résultant de la fixation d'une molécule d'ammoniac  $NH^3$  sur la liaison acétylénique du sous-azoture de carbone ou butine-dinitrile  $CN-C\equiv C-CN(')$ .

On peut admettre que l'hydrolyse s'effectue en trois phases : 1° il y a d'abord formation de buténol-dinitrile; 2° celui-ci s'isomérise aussitôt en butanol-dinitrile ou nitrile oxalacétique; 3° ce dernier composé se scinde enfin en acide cyanhydrique et acide cyanacétique :

II. Action des amines D'après les quelques essais sommaires que nous avons faits, nous pouvons dire que les amines tertiaires, si elles ne laissent

<sup>(1)</sup> Ce mode de fixation de l'ammoniac sur le sous-azoture de carbone n'était nullement certain a priori. Étant donnée la nature si originale du sous-azoture, on conçoit que l'ammoniac aurait pu attaquer aussi bien un groupement CN.

<sup>(2)</sup> H. Hübner, Lieb. Annal., t. CXX, 1861, p. 335.

<sup>(3)</sup> H. Hübner, Lieb. Annal., t. CXXXI, 1864, p. 67.

<sup>(4)</sup> L. HOFFERICHTER, J. f. prakt. Chem., nouvelle série, t. XX, 1879, p. 195.

pas absolument intact le sous-azoture de carbone, exercent sur ce composé une action peu énergique.

Les amines primaires et les amines secondaires, par contre, attaquent violemment le sous-azoture de carbone. La réaction est de tous points parallèle à celle qu'on observe avec l'ammoniac : les produits obtenus se dédoublent par hydratation de la même manière (régénération de l'amine, formation d'acide cyanhydrique et d'acide cyanacétique), et ils ont par conséquent une constitution semblable.

La réaction de l'amine sur le sous-azoture était pratiquée suivant la technique cidessus décrite pour le gaz ammoniac : on opérait vers — 70°, dans une atmosphère
d'hydrogène, et l'on versait goutte à goutte une solution éthérée très diluée de sousazoture (1<sup>mol</sup>) dans une solution éthérée également très étendue de base (1<sup>mol</sup>). Les
liqueurs obtenues étaient toujours fortement colorées. Après évaporation de l'éther
dans le vide sulfurique, le poids du résidu était généralement voisin du poids théorique (1<sup>mol</sup> de sous-azoture + 1<sup>mol</sup> de base). On purifiait ce résidu en le reprenant par
l'éther anhydre et précipitant au besoin la solution éthérée par l'éther de pétrole.

En général, l'hydrolyse était plus difficile à réaliser que dans le cas du gaz ammoniac; il était nécessaire d'employer de l'acide sulfurique plus concentré et de prolonger plus longtemps le chauffage.

Nous avons étudié d'une manière complète l'action de la diéthylamine (amine secondaire) sur le sous-azoture. Une autre base secondaire, la pipéridine, et deux bases primaires, l'aniline et la benzylamine, ont été, en outre, de notre part, l'objet de recherches qui, tout en étant moins approfondies, méritent cependant d'être décrites.

Diéthylaminobutène-dinitrile CN — C(NC<sup>2</sup>H<sup>5</sup>)<sup>2</sup> = CH — CN. — Le produit brut, non cristallisé, possède une teneur en azote peu éloignée de la teneur théorique (N pour 100: 27,16; calculé: 28,18).

Le corps pur a l'aspect d'aiguilles prismatiques qui fondent à 69°-70°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme (N pour 100 : 27,90; calculé : 28,18).

L'hydrolyse a été faite sur le produit brut. 15,928, chaussés avec 150cm³ d'acide sulfurique normal pendant 15 heures (le terme n'était pas encore atteint), ont donné 05,278 d'acide cyanhydrique (calculé: 05,349) et 05,438 de diéthylamine (calculé: 05,944); on a, en outre, isolé 05,310 d'acide cyanacétique bien pur (identifié par le point de fusion, un titrage alcalimétrique et un dosage d'azote).

Pipéridy la minobutène-dinitrile CN — C (N C<sup>5</sup> H<sup>10</sup>) = CH — CN. — On a obtenu une huile fortement colorée en brun, très épaisse, cristallisant lentement (N pour 100: 25, 1; calc.: 26,08). A l'hydrolyse, on a recueilli 73 pour 100 de la quantité théorique d'acide cyanhydrique et 93 pour 100 de la quantité théorique de pipéridine.

Phénylaminobutène-dinitrile CN — C (NH C<sup>6</sup> H<sup>5</sup>) = CH — CN. — Le corps pur se présente en fines aiguilles, qui fondent à 120°,5-121°,5. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme (N pour 100: 25,13; calc.: 24,85).

On s'est borné à caractériser, dans la réaction d'hydrolyse, l'acide cyanhydrique et l'aniline.

Benzylaminobutène-dinitrile CN — C (NH CH<sup>2</sup> C<sup>6</sup> H<sup>5</sup>) = CH — CN. — Le corps a été obtenu sous la forme d'une huile brune (N pour 100: 23,1; calc.: 22,9).

En résumé, l'ammoniac, les amines primaires et les amines secondaires attaquent énergiquement le sous-azoture de carbone en se fixant sur la liaison acétylénique. Les produits obtenus s'hydrolysent sous l'action des acides étendus, en régénérant la base, d'une part, et, de l'autre, en formant de l'acide cyanhydrique et de l'acide cyanacétique.

RÉSISTANCE DES MATÉRIAUX. — Retrait du béton armé. Son influence sur les efforts développés dans les constructions en béton armé. Note de M. Considère.

Dans la Note qu'il a présentée à l'Académie des Sciences, le 9 mars 1914, M. Rabut a avancé que les efforts attribués à l'influence du retrait du béton armé avaient été exagérés et il a fixé un chiffre très inférieur à ceux qui avaient été indiqués, en 1905, par la Commission officielle du Ciment armé. L'importance pratique de cette question justifie un nouvel examen.

Valeur du retrait du béton. — Pendant la période de prise et de durcissement qui dure plusieurs années, les ciments, les mortiers et les bétons changent de volume; ils se dilatent dans l'eau et se contractent à l'air.

Nous ne connaissons qu'une seule série de mesures du retrait du béton qui ait été prolongée pendant très longtemps, c'est celle qui a été faite au Laboratoire de l'École supérieure de Stuttgart et dont les résultats ont été publiés par M. Otto Graf dans le numéro du 21 décembre 1912 de la Zeitschrift des Vereines deutscher ingenieure.

Des expériences ont été faites au laboratoire de l'École des Ponts et Chaussées. Après 16 mois d'exposition à l'air, le prisme d'essai a été immergé, puis, de nouveau, exposé à l'air.

Le Tableau ci-après indique, en millimètre par mètre, les retraits constatés à Stuttgart et ceux qu'on a observés à Paris pendant le premier séjour ininterrompu du prisme à l'air libre.

On a mis en regard les chiffres donnés par la formule empirique que M. Rabut a indiquée, au début de sa Note, comme exprimant le retrait du

béton de qualité courante tel que ceux qui ont été étudiés à Stuttgart et à Paris.

	Retrait après				
	3 mois.	1 an.	16 mois.	4 ans.	6 ans.
Expériences de Stuttgart	0,202	0,410	))	0,485	0,512
Expériences de Paris	0,290	n	0,370	n	"
Formule empirique,		0,370	»	0,390	0,395

Pendant l'immersion qui a duré 54 mois, la contraction du prisme du laboratoire de l'École des Ponts et Chaussées est tombée de 0,370 à 0,130; après l'émersion, elle s'est relevée en 35 mois de 0,130 à 0,430 avec une progression si forte jusqu'à la fin des observations, que très probablement le retrait aurait atteint la même valeur finale qu'à Stuttgart et en tout cas 0,500.

Au point de vue des efforts que le retrait développe dans les ponts, on doit distinguer deux périodes. Pendant la première, la voûte est portée par le cintre dont les résistances s'ajoutent à celles des armatures métalliques pour entraver la contraction du béton; dans la seconde, la voûte abandonnée à elle-même est comprimée par la poussée qui est bien supérieure à la résistance des armatures et rien n'empêche le retrait du béton de se produire complètement.

Aux phénomènes complexes que le retrait du béton produit pendant la première période, M. Rabut a appliqué les lois de l'étirage et en a déduit le chiffre de omm, so par mètre comme maximum du retrait sur cintre dont il convient de tenir compte dans le calcul des efforts qui se développent dans les voûtes. Sous réserve d'une étude ultérieure de cette question très délicate, nous supposerons provisoirement que ce chiffre est exact.

M. Rabut a négligé complétement les retraits beaucoup plus importants qui ont lieu après le décintrement sous prétexte qu'on peut toujours les réduire autant qu'on le veut, en combinant un repos sur cintre suffisamment prolongé avec la pratique du clavage différé ou en réglant la poussée au clavage avec des vérins ou autrement.

Les procédés de clavage perfectionnés ont pour but d'excentrer le point de passage de la poussée à la clé dans la mesure voulue pour qu'à la suite des retraits, les efforts maxima soient aussi faibles que possible, et ils sont dignes d'attention, mais leur application est basée dans chaque cas sur des prévisions incertaines au sujet de l'état thermique et hygrométrique où sera la voûte au moment du durcissement du béton de clavage et de la valeur

du retrait últérieur qui ne peut être sûrement prévue en raison de l'irrégularité des bétons.

Il est d'ailleurs évident que si l'on réussissait à donner à l'excentricité de la poussée la valeur optima, elle n'annulerait les effets progressifs du retrait qu'à un moment déterminé et qu'avant et après, elle produirait des efforts moléculaires dans les voûtes continues.

Quoi qu'il en soit, dans la pratique courante, on pourrait même dire presque toujours, les voûtes sont clavées par leur achèvement même et l'on ne voit aucune raison pour que, dans ce cas, la totalité du retrait qui se produit après le décintrement des voûtes, n'influe pas sur leur équilibre moléculaire.

On ne peut pas évaluer à plus de trois mois, en moyenne, la période pendant laquelle le retrait des voûtes est effectivement entravé.

Après cette période de trois mois, le retrait du béton a été de

$$0,512 - 0,202 = 0,310$$

dans le prisme de Stuttgart et il ne semble pas douteux que finalement il aurait été d'au moins

$$0,500 - 0,290 = 0,210$$

dans celui de Paris.

Si, à ces chiffres relatifs à la seconde période, on ajoute 0,10, valeur du retrait qui a été acceptée plus haut pour la première, on arrive au total de 0,410 ou de 0,310 pour le retrait dont il semble qu'on devrait tenir compte dans le calcul des efforts imposés aux voûtes de pont.

Dans son rapport du 22 décembre 1905, la Commission du ciment armé a émis l'avis que les faits connus à cette époque permettaient d'évaluer, au total, à 0,20 ou 0,25 la fraction du retrait dont il devrait être tenu compte dans les calculs. Les expériences faites depuis conduiraient, on vient de le voir, à penser que ces chiffres sont, non pas excessifs, mais notablement trop faibles; toutefois, il semble que, pour les motifs suivants, on peut les conserver.

1º Les mémorables expériences longtemps poursuivies par Wæhler sur les métaux et celles peu nombreuses mais concordantes qui ont été faites sur le béton armé, ont démontré que les efforts sont d'autant moins redoutables pour la conservation et la durée des constructions qu'ils subissent moins de variations. Or les effets lents et progressifs du retrait n'ont pas de variations de sens contraire comme ceux de la température et des charges roulantes.

2º Si dans une voûte continue, les efforts totaux approchaient de la charge de rupture, il se produirait, dans le béton, des diminutions du coefficient d'élasticité qui ralentiraient la progression ultérieure des efforts dus à la continuité, notamment de ceux qui résultent du retrait.

Pour ces deux raisons, il semble possible de ne pas augmenter les valeurs du retrait qui ont été indiquées, avec de prudentes réserves, par la Commission du ciment armé.

Efforts produits par le retrait du béton. — En 1907, nous avons établi et publié dans le Génie civil les formules qui donnent directement les valeurs des efforts produits par les variations de longueur dans les voûtes à section constante. M. Rabut a employé celle des formules établies par cette méthode qui convient pour la clé de voûte; il y a introduit 0,10 comme valeur totale du retrait et a trouvé ainsi une pression de 6kg par centimètre carré. Mais il importe de faire remarquer que les efforts aux naissances qui présentent autant d'importance que ceux qui se produisent à la clé, sont deux fois plus grands.

En résumé, si, conformément à l'avis de la Commission du ciment armé, on attribue la valeur de 0,20 ou 0,25 à la fraction du retrait dont on doit tenir compte dans les calculs, on trouve pour valeurs des efforts maxima que développe le retrait, au lieu de 6<sup>kg</sup> par centimètre carré:

A la clé

$$6 \times \frac{0,20}{0,10} = 12^{kg}$$
 ou  $6 \times \frac{0,25}{0,10} = 15^{kg}$ 

et aux naissances

$$12 \times 2 = 24^{kg}$$
 ou  $15 \times 2 = 30^{kg}$ .

Pour permettre d'apprécier la portée de ces observations, il suffit de dire que pour les bétons ayant des dosages usuels, les Instructions du Ministre, des Travaux publics en date du 20 octobre 1906 conduisent à envisager des limites d'efforts totaux de 45<sup>kg</sup> à 56<sup>kg</sup> pour faire face aux fatigues de toutes sortes : charges permanentes et accidentelles, variations thermiques et retrait, et qu'en général les règlements étrangers ont fixé des limites plus basses encore.

Quelque plausibles qu'elles soient, les conclusions déduites de l'analyse des résultats donnés par les expériences de laboratoire ne peuvent pas être appliquées avec une entière certitude aux ouvrages dont l'exécution et l'exposition aux intempéries diffèrent profondément de la préparation et

de la conservation méthodique des pièces d'expérience. Il est donc du plus haut intérêt de mesurer directement les efforts totaux qui se produisent dans les constructions. Prochainement nous indiquerons un moyen d'obtenir ce résultat qui semble n'avoir pas été atteint jusqu'ici.

CRISTALLOGRAPHIE. — Sur les effets de succion observés dans les cristaux liquides en voie de bourgeonnement (formes myéliniques). Note de M. O. Lehmann.

Les formes myéliniques découvertes par Virchow (¹) furent dès l'origine considérées comme des cellules artificielles (²), membranes cylindriques amorphes de précipitation chimique qui séparent deux liquides réagissant l'un sur l'autre et s'accroissent sous l'action de la surpression provoquée par l'osmose dans le liquide inclus.

A la suite de mes recherches sur la phrénosine et autres corps analogues, publiées récemment (3), j'ai trouvé que cette façon de voir ne pouvait être exacte : ce n'est pas une surpression, mais une dépression qui règne à l'intérieur des formes myéliniques, comme on peut le reconnaître aux effets de succion qu'elles exercent pendant leur accroissement, à la façon d'une pompe à air à tirage télescopique (pompe des conducteurs d'automobile).

Cette conclusion est en parfait accord avec la théorie (\*) que j'ai émise d'après laquelle les formes myéliniques sont des cristaux liquides bourgeonnant (dont les molécules, aplaties en lamelles, cherchent toujours à s'orienter parallèlement aux surfaces limites). Pendant le bourgeonnement, l'imbibition par le liquide provoque la dilatation des couches externes; si la forme est *fermée*, il en résulte une diminution de pression à l'intérieur qui se manifeste dans les formes *creuses* par des points d'enfoncement

<sup>(1)</sup> R. Virchow, Virchow's Archiv, t. VI, 1854, 571.

<sup>(2)</sup> M. Traube, Centralbl. f. med. Wissensch., 1866, no 6; Reicherts und Du Bois-Reymonds Archiv, 1867, p. 87; Botan. Zeitung, 1875, p. 56. — St. Leduc, Phys. Zeitschr., t. VI, 1905, p. 793.— L. Rhundler, Das protoplasma als physikalisches System; Wiesbaden, F. Bergmann, 1914; etc.

<sup>(3)</sup> O. LEHMANN, Comptes rendus, t. 158, 1914, p. 389.

<sup>(\*)</sup> O. Lehmann, Wied. Ann., t. LVI, 1895, p. 771; Flüssige Kristalle, Leipzig, 1904, p. 253; Ann. d. Phys., t. XX, 1906, p. 64; Biolog. Centralbl., t. XXVIII, 1908, p. 516; Verh. d. d. phys. Ges., t. X, 1908, p. 407; Sitzb. d. Heidelb. Akad., 1913, no 13; Physikal. Zeitschr., t. XIV, 1913, p. 1129; Comptes rendus, t. 158, 1914, p. 389.

superficiels. Si les tubes sont ouverts à une extrémité, ce qui arrive souvent avec la phrénosine, le protagon, etc., le liquide (eau) est très vivement aspiré par l'orifice.

Les formes myéliniques creuses fermées ont habituellement pour point de départ une goutte liquide isotrope flottant dans la solution; soit qu'une pellicule cristalline liquide vienne se déposer sur sa face extérieure, soit au contraire que des cristaux liquides se séparant dans la goutte viennent s'étaler en une couche d'épaisseur uniforme sur le côté interne de la surface libre (ces deux modes de formation exigeant donc la présence de deux liquides isotropes de miscibilité limitée). Les formes myéliniques ouvertes se forment par simple succion de liquide isotrope, la présence d'un second liquide n'étant plus ici nécessaire. Ces formes peuvent d'ailleurs s'obturer ultérieurement, réalisant ainsi des formes fermées par un mécanisme différent de celui qui est décrit plus haut.

Le procédé le plus facile pour suivre la production des formes myéliniques ouvertes est le suivant :

On broie une très petite quantité de phrénosine ou de protagon dans un peu d'eau, entre un porte-objet et un couvre-objet, puis on fait chauffer jusqu'à la température de bourgeonnement et l'on attend que l'eau soit évaporée. La masse bourgeonnée desséchée se présente en fines lamelles perpendiculaires au verre quand elles forment la limite entre deux bulles d'air, ou au contraire adhérentes au verre en minces pellicules. Il suffit de remplacer l'eau qui s'est évaporée pendant la dessiccation et de réchauffer pour reproduire le bourgeonnement. Çà et là des verrues se forment sur les lamelles transparentes: ce sont les formes myéliniques à leur début. Les forces de succion qu'elles exercent sur la masse environnante sont telles que les lamelles se déchirent et sont aspirées dans les verrues qui s'agrandissent formant les tubes myéliniques cylindriques habituels. Généralement, lorsque la lamelle est normale au verre, on voit, sur la face opposée à la verrue, se former par la force de succion un enfoncement en entonnoir qui pénetre de plus en plus dans la forme myélinique, si bien que celle-ci s'accroissant réalise non pas un bâtonnet cylindrique plein, mais un tube creux.

Si la lamelle est adhérente au verre, le cylindre s'accroît normalement dans le sens de la hauteur, et attire vers son intérieur (à la façon d'une ventouse) la matière de la lamelle.

Lorsque la lamelle est accolée à une bulle d'air, la forme myélinique

prend l'aspect d'une cloche, demi-sphère remplie de liquide, juxtaposée à la bulle d'air à la façon d'une bulle de savon accolée à une autre bulle. Ces bulles cristallines liquides, pleines d'eau, s'accroissent avec une extrême rapidité, la grande largeur de leur ouverture permettant la libre entrée du liquide. Leur paroi devient de plus en plus mince et, comme en même temps leur indice de réfraction se rapproche de celui de l'eau, elles sont de moins en moins visibles. L'épaisseur peut diminuer à tel point que l'observation ne peut plus se faire qu'avec les objectifs les plus puissants. En général, plusieurs bulles cristallines liquides semblables se forment sur la même bulle d'air, engendrant une sorte de mousse qui éclate à la façon de la mousse de l'eau de savon lorsque les parois des bulles deviennent trop minces.

L'accroissement en surface des membranes constituant cette mousse a lieu visiblement par le même processus que l'accroissement en longueur des formes myéliniques cylindriques; il résulte de l'imprégnation de la substance par les molécules liquides (intussusception).

Les formes myéliniques stratifiées peuvent, par aspiration d'eau entre les différentes lamelles, donner naissance à des tubes dans lesquels d'autres

tubes sont librement mobiles.

L'hypothèse d'une force expansive, dont l'anisotropie serait due à l'anisotropie des molécules, ne saurait être prise en considération, dans le cas de ces cristaux liquides dont la consistance est celle d'un mucilage. Les effets de succion ont peut-être leur origine dans les actions d'orientation moléculaire, ou dans l'affinité chimique de la substance pour les molécules d'eau en voie de diffusion; le travail des forces en jeu ayant alors sa source dans l'énergie chimique (').

Il existe une analogie certaine entre les phénomènes ici décrits et ceux qu'on observe dans les organismes, analogie qui paraîtra peut-être plus grande si l'on remarque que la biréfringence disparaît pratiquement dans l'état de bourgeonnement intensif (peut être pourrait-on l'observer encore dans des lamelles très épaisses, mais celles-ci ne se produisent pas). L'intérêt

<sup>(1)</sup> Il ne s'agit ici que de combinaisons très lâches, comme on en suppose par exemple dans les matières colorantes, peut-être seulement d'effets d'adsorption comme dans les phénomènes observés par Rinne, Fortschritte der Mineralogie, t. III, 1913, p. 159, ou encore d'un travail accompli par les forces dites de cristallisation (O. Lehmann, Die neue Welt der flüssigen Kristalle, Leipzig, 1911, p. 331).

de ces rapprochements s'accroît du fait que les substances considérées sont très répandues dans les organismes et d'après les recherches récentes (') y jouent un rôle important.

> TECHNOLOGIE. — Sur la baisse du gluten des farines. Note de M. J.-A.-F. BALLAND.

1. Depuis quelque temps les boulangers de Paris se plaignent que le travail des pâtes laisse à désirer : les farines prennent moins d'eau au pétrin, le pain est moins développé et le rendement inférieur. Le syndicat de la boulangerie s'est ému de ces doléances et attribue, avec raison, au manque de gluten des farines actuelles, les méfaits rapportés par les

boulangers.

Si l'on se reporte, en effet, aux analyses du laboratoire du syndicat publiées mensuellement dans la Boulangerie française, l'organe de la corporation, on remarque que plus de la moitié des farines examinées en février contiennent moins de 7,5 pour 100 de gluten sec, soit approximativement 22,5 de gluten humide, dose insuffisante pour assurer une excellente panification. Le syndicat impute ce manque de gluten à une dégénérescence de nos blés due aux cultures intensives auxquelles se livreraient, depuis une trentaine d'années, la plupart de nos agriculteurs. Il y a bien d'autres causes.

2. Des documents obligeamment communiqués par M. Ch. Lucas, directeur du marché des farines-sleur de Paris, m'ont permis de suivre les fluctuations du gluten depuis 1868 qu'il est à la tête de cet important office. Ces documents sont d'autant plus comparables que les farines provenant de douze minoteries fixées par le commerce ont été examinées dans les mêmes conditions.

Voici la teneur moyenne annuelle du gluten pendant les trois périodes 1869-1880, 1881-1895, 1905-1914:.....

<sup>(1)</sup> Voir L. Aschoff, Beitr. z. patholog. Anatomie und allg. Pathol., t. XLVII, 1909, p. 1. - R. KAWAMURA, Die Cholesterinverfettung; Iéna, G. Fischer, 1911. -S.-S. CHALATOW, Frankf. Zeitschr. f. Pathologie, t. XIII, 1913, p. 189. — G.-F. Göthlin, K. Svenska Vetenskaps Akad., t. LI, nº 1, 1913.

### Gluten humide pour 100 de farine.

Première période.	Deuxième période.	Troisième période.
1869 28,40 1870 28,81 1871 30,34 1872 29,97 1873 38,01 1874 28,92 1875 26,68 1876 30,14 1877 indéterm 1878 27,54 1879 28,22 1880 29,52	1881 25,06 1882 24,76 1883 25,18 1884 25,45 1885 24,13 1886 24,63 1887 24,38 1888 25,25 niné 1889 26,15 1890 25,16 1892 25,48 1893 26,84 1894 25,53 1895 23,44	1905       23,78         1906       24,45         1907       23,09         1908       23,66         1909       25,59         1910       25,37         1911       26,81         1912       25,25         1913       24,37         1914       24,13
	1000 20144	

De 1869 à 1880, on voit le gluten osciller entre 27,53 en 1878 et 30,34 en 1871, avec une moyenne de 29,1 (9,7 en gluten sec). C'est l'époque où les meules produisaient ces belles farines françaises restées sans égales pour la nuance, l'arôme, la saveur et le toucher.

Pendant la période qui s'étend de 1881 à 1895, le gluten tombe à 25,1 avec un maximum de 26,84 en 1893 et un minimum de 23,44 en 1895.

Pour la dernière période décennale, la moyenne a été de 24,7; le maximum de 26,8 en 1911 et le minimum de 23,1 en 1907.

En groupant les farines d'après les récoltes, à partir du mois de septembre où les blés nouveaux font leur apparition sur les marchés, on a, pour les neuf dernières récoltes:

Récolte de	1000	24,86
»	1906	23,19
» -	1907	22,92
»	1908	25,71
»	1909	24,92
n	1910	26,66
- »	1911	25,86
» ·		
, ))	1913	23,97

La moyenne du gluten (24,74) n'a pas varié mais les influences climatériques qui agissent sur la maturation des blés et le développement du gluten apparaissent plus nettement. L'année 1907 a été la plus défavorable au gluten (22,92) et l'année 1910 la plus avantageuse (26,6).

Il s'agit la de farines de choix; dans des farines courantes, comme celles qui passent par le laboratoire du syndicat, on a vu qu'elles ont trop souvent moins de 7,5 de gluten sec.

Toutes ces données n'offrent rien d'absolu, car il y aurait à tenir compte de l'apport variable des blés étrangers; elles établissent néanmoins que, depuis la substitution des cylindres aux meules, les farines ont perdu 2,2 pour 100 de gluten sec, soit par kilogramme, 22<sup>g</sup> de matières azotées représentant en azote la valeur de 100<sup>g</sup> à 110<sup>g</sup> de viande de boucherie.

3. J'ai signalé, en 1897, la diminution progressive de l'azote dans les blés du département du Nord par suite des cultures intensives introduites dans ce département; mais ce mode de culture ne s'est nulle part propagé au même point dans l'ensemble de la France. Il est certain que la production moyenne du blé à l'hectare s'élève progressivement, tout en étant toutefois très variable d'une année à l'autre et même de régions assez voisines pendant la même année.

D'après les statistiques agricoles du Ministère de l'Agriculture, la moyenne décennale de 1892 à 1901 a été de 16<sup>hl</sup>, 46 et de 17<sup>hl</sup>, 66 pour la dernière période, soit, par année :

1892	15,67	1902	<sup>hl</sup> 17,60
1893		1903	19,81
1894	17,52	1904	16,13
1895	17,13	1905	18,16
1896	17,42	1906	15,57
1897	13,19	1907	20,20
1898	18,40	1908	17,06
1899	18,50	1909	19,13
1900	16,71	1910	13,85
1901	16,12	1911	17,26

Voici, pour 1911, les départements les plus favorisés avec les rendements relevés dans les mêmes départements en 1905 et 1900 :

	1911.	1905.	1900.
	hl	hl	hL
Nord	32,62	27,77	27,00
Seine-et-Oise	31,70	28,20	25,59
Oise	27,20	25,60	23,14
Somme	27,00	18,40	19,00-
Pas-de-Calais	26,50	19,50	19,00
Seine-et-Marne	26,40	26,70	26,07
Eure-et-Loir	25,00	25,00	22,84
·Seine-Inférieure	25,00	. 17,80	19,77
Aisne	24,68	21,00	23,40
Marne	20,44	14,09	18,03
Yonne	20,31	21,67	17,50
Indre-et-Loire	20,10	21,47	18,98
Eure	20,00	23,00	18,10
Loiret,	18,00	22,92	21,83

- 4. De même, en comparant les analyses des blés de la région de Paris effectuées par Péligot en 1849 et par Reiset en 1853 (Ann. de Phys. et Chim., 3° série, t. XXIX et XXXIX) avec celles que j'ai publiées dans la Revue de l'Intendance militaire et les analyses postérieures de MM. Aimé Girard et Fleurent (Bulletin du Ministère de l'Agriculture, 1899), on ne peut conclure positivement à une diminution des matières azotées, mais il convient de remarquer que les dernières analyses datent déjà de plusieurs années.
- 5. En résumé, la défaillance du gluten, l'élément par excellence des farines, cette viande végétale de nos anciens auteurs, n'est pas due uniquement à une dégénérescence de nos blés. Sans parler des influences atmosphériques, elle se rattache aussi aux modes de mouture qui éliminent les germes et les parties du blé les plus azotées; à la blancheur des farines, qui nécessite un blutage plus parfait; à leur hydratation venant du mouillage exagéré des blés qui facilite l'écrasement des grains, rend l'enveloppe extérieure moins cassante et favorise sa séparation.

Lorsque les boulangers de Paris exigeront des farines à 25 pour 100 de gluten qui augmenteront le rendement en pains, les meuniers s'appliqueront à leur livrer des produits peut-être moins blancs, mais beaucoup plus corsés et moins hydratés; et ainsi iront en s'atténuant les pertes alimentaires que je signalais dernièrement à l'Académie (Comptes rendus du 19 janvier) et qui depuis, dans l'armée, ont été heureusement enrayées par une augmentation en pain et en viande de l'ordinaire de nos soldats.

### CORRESPONDANCE.

M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance:

Les 17 premiers fascicules dans lesquels sont exposés les Résultats scientifiques du voyage de Ch. Alluaud et R. Jeannel en Afrique orientale (1911-1912). (Présenté par M. E.-L. Bouvier.)

ASTRONOMIE. — Éléments et éphémérides de la comète Kritzinger (1914 a). Note de M. P. Cuorandet, présentée par M. B. Baillaud.

En tenant comple des éléments publiés dans les Comptes rendus du 6 avril dernier et en utilisant les observations du 29 mars, Bothkamp, 1er avril, Besançon, 4 avril, Nice, nous avons obtenu les nouveaux éléments suivants:

Représentation du lieu moyen.

$$\Delta \alpha \cos \beta = + o'', i;$$
  
 $\Delta \beta = -o'', 4.$ 

Coordonnées équatoriales.

$$x = (9,99622) r \sin(v + o'. 3'.19'),$$
  
 $y = (9,99997) r \sin(v + 269.57.57),$   
 $z = (9,12035) r \sin(v + 354.53.31).$ 

Voici une éphéméride approchée ayant pour but de se rendre compte de . la visibilité éventuelle de la comète :

12, temps moyen de Paris.

Dates	s.	· <del>-</del>	•			
1914	•	J.	<b>D.</b>	$\log r$ .	logΔ.	I.
	15	h m s	$+  {\stackrel{\text{o}}{2}}  .   {\stackrel{\text{o}}{3}}'$	29 -	605	
Avri	15	17.9.42	+ 2.3	0,1532	9,7685	1,0
))	•	17.42.16	+-9.33	o,1338	9,7265	г,3
Mai	1	18.17.54	+17.42	0,1161	9,7008	1,6
	9	18.55.49	+25.35	0,1008	9,6932	8, 1
n	17	19.34.35	+32.19	0,0887	9,7013	ı,8
n	25	20.12.21	+37.29	0,0806	9,7195	1,7
Juin	2	20.47.26	+41.5	0,0770	9,7424	1,6
n	10	21.18.39	-+43.20	0,0782	9,7662	1,4
»	18		+44.32	0,0841	9,7883	1,2

Le 15 avril, pendant l'observation faite par un ciel pur à l'équatorial coudé de l'Observatoire de Besançon, la comète a été estimée de 10,5 grandeur environ.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur la théorie générale des systèmes d'équations aux dérivées partielles. Note (¹) de M. Gunther, présentée par M. J. Hadamard.

1. Dans une Note précédente (2), en nous occupant des systèmes d'équations aux dérivées partielles, nous avons donné une condition suffisante pour que le système ait une solution répondant à certaines données initiales.

Nous voulons montrer maintenant qu'en donnant au mot intégrable un sens plus restreint, on peut trouver pour l'intégrabilité d'un système des conditions qui sont non seulement suffisantes, mais nécessaires.

Pour la brièveté, nous ne reproduirons pas dans cette seconde Note les définitions posées dans la première, en nous contentant de renvoyer aux alinéas contenant les définitions correspondantes.

2. Soit donné un système  $S_1$ , qui satisfait aux conditions (a), (b) et (c) du paragraphe 1 de notre première Note.

A ces conditions nous ajouterons seulement que, en résolvant les équations  $f_j = 0$ , nous supposons toujours les valeurs initiales des variables  $x_1$ ,  $x_2$ , ...,  $x_m$  égales à zéro.

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 6 avril 1914.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, t. 158, p. 853.

Supposons que le système S, est préparé et intégrable (§ 2 et 5). Effectuons la transformation

$$y_1 = \gamma_1^{(1)} x_1 + \ldots + \gamma_n^{(1)} x_m,$$

et formons le système  $S_2$  définissant l'intégrale  $M_{m-1}^{(n)}$  (§ 6).

Donnons au système  $S_2$  une forme répondant aux conditions (a), (b) et (c).

Si le système S<sub>2</sub> est lui-même préparé et intégrable, on peut, après la substitution

$$y_2 = \gamma_2^{(2)} x_2 + \ldots + \gamma_n^{(2)} x_m,$$

former un système  $S_3$  qui définira une intégrale  $M_{m-2}^{(n)}$  et continuer ainsi de de suite.

· · · 3. Effectuons dans le système S, la substitution

$$\begin{cases} y_1 = \gamma_1^{(1)} x_1 + \ldots + \gamma_m^{(1)} x_m, \\ \vdots \\ y_m = \gamma_m^{(m)} x_m, \end{cases}$$

et supposons que les systèmes

$$S_2, S_3, \ldots, S_{m-1}, S_m, \dots, m-1, m-2, \ldots, 2,$$

avec

variables indépendantes, sont tous préparés et intégrables.

Nous nommerons, dans ce cas, le système S, complètement intégrable.

Les systèmes définis par M. Riquier (¹) au commencement du paragraphe 116 de son Livre, prolongés jusqu'à la cote T + 1, sont complètement intégrables.

4. Effectuons dans les fonctions caractéristiques  $\Phi$  (§ 4) du système S, la substitution

$$\begin{cases} \xi_{1} = \gamma_{1}^{(1)} \eta_{1}, \\ \xi_{2} = \gamma_{2}^{(1)} \eta_{1} + \gamma_{2}^{(2)} \eta_{2}, \\ \vdots \\ \xi_{m} = \gamma_{m}^{(1)} \eta_{1} + \gamma_{2}^{(2)} \eta_{2} + \dots + \gamma_{m}^{(m)} \eta_{m}. \end{cases}$$

Supposons que

$$\varphi_i^{(J)} = \sum_{\beta} \eta_1^{\beta_1} \eta_2^{\beta_2} \dots \eta_s^{\beta_r} B_{\beta_1, \dots, \beta_r}^{(1,J)} \qquad (\beta_1 + \dots + \beta_s \leq n - c_i).$$

(1) Riquier, Sur les systèmes d'équations aux dérivées partielles.

C. R., 1914, 1° Semestre. (T. 158, Nº 16.)

Soit  $k_{s+1}$  le rang de la matrice

(3) 
$$\|\ldots, B_{\beta_1,\ldots,\beta_s}^{(1,j)}, \ldots, B_{\beta_1,\ldots,\beta_s}^{(2,j)}, \ldots, B_{\beta_1,\ldots,\beta_s}^{(k,j)}, \ldots\|$$

le rang de la matrice

(4) 
$$\|\varphi_1^{(f)}, \varphi_2^{(f)}, \ldots, \varphi_k^{(f)}\|$$

étant égal à  $k_1$ .

Nous dirons que l'ensemble des fonctions caractéristiques  $\Phi$  est parfait, si les conditions de passivité du premier ordre des fonctions  $\Phi$  (§ 7)

(5) 
$$\theta_t^{(1)} = \sum_{i=1}^{j=m} \sum_{i=1}^{i=1} c_j^{(t,i)} \eta_j \Phi_i = 0$$

sont résolubles par rapport à  $l-k_1$  produits  $\eta_1 \Phi$ ,  $l-k_2$  produits  $\eta_2 \Phi$ , ...,  $l-k_{m-1}$  produits  $\eta_{m-1} \Phi$ .

- 5. Pour que le système  $S_i$  soit complètement intégrable, il faut et il suffit que :
  - 1º L'ensemble de ses fonctions caractéristiques soit parfait;
  - 2° Ses conditions de passivité (§ 3) du premier ordre soient satisfaites.
  - 6. Numérotons les quantités de poids  $n (\S 1)$ :

(6) 
$$u_i = (p_{0_1, 0_1, \dots, 0}^{(i)}), p_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m}^{(j)},$$

de telle manière que la quantité  $p_{\alpha_1,\alpha_2,...,\alpha_m}^{(i)}$  porte un numéro plus grand que la quantité  $p_{\beta_1,\beta_2,...,\beta_m}^{(i)}$ , si

$$\alpha_m > \beta_m;$$

ou si  $\alpha_t > \beta_t$ , quand  $\alpha_{t+1} = \beta_{t+1}, \ldots, \alpha_m = \beta_m$ ; ou si i > j, quand  $\alpha_1 = \beta_1$ ,  $\alpha_2 = \beta_2, \ldots, \alpha_m = \beta_m$ .

Résolvons les équations  $F_j = 0$  par rapport aux quantités (6) de poids n de telle manière que chaque quantité (6) de poids n soit exprimée à l'aide des quantités (6) de poids n avec des numéros supérieurs.

Si la dérivée

$$p_{\alpha_1,\ldots,\alpha_s,\ldots,\alpha_j,\ldots,\alpha_m}^{(i)}$$
  $(\alpha_j \neq 0, s < j)$ 

de la fonction  $u_i$  est une des dérivées ainsi trouvées, parmi les dérivées trouvées de la fonction  $u_i$  [lorsque les coefficients  $\gamma$  de la substitution (1) sont tout à fait arbitraires] se trouvent toutes les dérivées

$$p_{\alpha_1,\ldots,\alpha_{s+1},\ldots,\alpha_{j-1},\ldots,\alpha_m}^{(i)}$$

- Indiquons le système S, ainsi transformé par la lettre S.

7. Si le système  $S_i$  est complètement intégrable, on peut effectuer l'intégration du système  $S_i$  comme l'intégration des systèmes de M. Delassus ('), à l'aide de l'intégration successive de m systèmes de  $M^{me}$  S. Kovalewsky, contenant 1, 2, ..., m variables indépendantes.

Les nombres  $k_m$ ,  $k_{m-1}$ , ...,  $k_i$  indiquent les nombres de fonctions inconnues de 1, 2, ..., m variables indépendantes, qu'on cherche lors de ces intégrations.

Les équations  $f_j = 0$  déterminent les valeurs pour  $y_1 = y_2 = \dots = y_m = 0$  des  $l_0$  quantités (6) de poids moindre que n.

CHRONOMÉTRIE. — Influence de la raquette sur le développement concentrique des spiraux des chronomètres. Note (2) de M. MARCEL MOULIN, présentée par M. G. Bigourdan.

Dans les calculs sur la forme des courbes terminales, on a toujours supposé le spiral encastré à son extrémité fixe. Mais, en général, il n'en est pas ainsi. Dans les chronomètres de poche, le spiral passe entre deux goupilles fixées dans une pièce appelée raquette. Ce dispositif permet, comme on sait, de faire varier la marche moyenne de la montre.

Jusqu'à présent, on a toujours admis que ces goupilles limitent simplement la longueur active du spiral et que tout se passe comme si le spiral était encastré en A. En réalité, même en supposant que les goupilles soient convenablement serrées, la partie de la lame comprise entre le piton P et ces goupilles A fléchit d'une petite quantité et la lame bascule en A.

I. Supposons, par exemple, que le balancier tourne d'un angle  $\alpha$  dans le sens qui correspond à l'enroulement du spiral, c'est-à-dire, sur la figure, en sens inverse des aiguilles d'une montre. La goupille intérieure réagit par une force f dirigée suivant  $O\gamma$ .

En un point M de la lame, de coordonnées xy, le moment fléchissant est

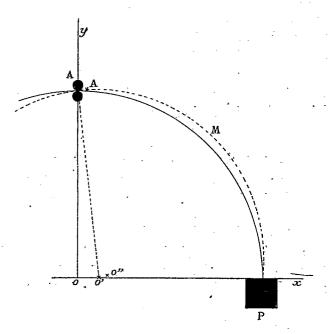
 $\Gamma - fx$ 

en appelant  $\Gamma$  le moment du couple de réaction du spiral.

<sup>(1)</sup> E. Delassus, Annales de l'École Normale, t. XIII.

<sup>- (2)</sup> Présentée dans la séance du 6 avril 1914.

L'application des formules bien connues de l'élasticité conduit malheureusement à des intégrales elliptiques qui rendent le calcul pratiquement impossible. J'ai pu les éviter en remarquant que, la déformation étant très petite, les coordonnées de M varient extrêmement peu. De sorte que le



moment de la force f est très sensiblement égal à  $fx_0$ ,  $x_0$  étant l'abscisse du point M avant déformation.

D'autre part, la lame ayant la forme circulaire entre A et P, en appelant  $\theta_0$  l'angle que fait le rayon qui aboutit en M avec l'axe des x, et r le rayon, on a

 $x_0 = r \cos \theta_0$ 

et le moment fléchissant devient

$$\Gamma - fr \cos \theta_0$$

Si, maintenant, on remarque que l'angle  $\theta$  que fait la normale en M avec l'axe des x après déformation est très voisin de  $\theta_0$ , c'est-à-dire que  $\theta - \theta_0 = \varphi$  est très petit, on pourra introduire une nouvelle simplification en remplaçant  $\cos \theta - \cos \theta_0$  par  $-\varphi \sin \theta$ .

Les calculs se conduisent alors de la manière suivante :

En appliquant les formules habituelles de la résistance des matériaux, on calcule

d'abord la variation de y en un point M et l'on écrit que cette variation doit être nulle en A, ce qui donne f en fonction de  $\Gamma$ .

Puis on calcule  $\varphi = \theta - \theta_0$  en un point quelconque et, par intégration depuis P jusqu'à A, on obtient  $\varphi_A$ , c'est-à-dire la variation d'inclinaison en A.

Pour des goupilles de raquette placées à 90° du piton, on trouve

$$f = \frac{4\Gamma}{\mu r}$$
 et  $\varphi_{A} = \frac{\Gamma r}{\mathrm{EI}} \left( \frac{\pi}{2} - \frac{4}{\pi} \right)$ ,

E module d'élasticité, I moment d'inertie de la section de la lame. En appelant L la longueur du spiral jusqu'en A, on a d'autre part

$$\frac{\alpha}{L} = \frac{\Gamma}{EI}$$

de sorte que

$$\varphi_{A} = \left(\frac{\pi}{2} - \frac{4}{\pi}\right) \frac{\alpha r}{L} = 0.3 \frac{\alpha r}{L}$$
 très sensiblement.

En même temps, on trouve qu'il se produit un glissement AA' de la lame entre les goupilles égal à

$$\left(\frac{\pi}{2} - \frac{2}{\pi} - 1\right) \frac{\alpha r^2}{L}$$
 soit sensiblement  $0.06 \frac{\alpha r^2}{L}$ .

Il en résulte un déplacement OO' du centre de la première spire du spiral vers le piton égal à  $\varphi_A r$  et un déplacement O'O" = AA' dû au glissement. De sorte que la première spire du spiral se jette vers le piton d'une quantité

$$OO'' = 0,36 \frac{\alpha r^2}{L},$$

Quand le spiral se développe, il se jette en sens inverse.

Pour un spiral de 20<sup>cm</sup> de longueur, les goupilles de raquette étant à  $4^{mm}$  de l'axe, on trouve  $OO'' = o^{mm}$ , r pour environ 4 radians.

II. Pour annuler ce déplacement du centre de la première spire, il suffit de modifier la courbe terminale de manière qu'elle tende à produire un déplacement égal et de sens contraire.

Or, il résulte d'une Note antérieure (') que, pour produire un déplacement  $k\alpha$  dans une direction OX, il suffit de déplacer le centre de gravité

<sup>(1)</sup> Voir Notes du 8 septembre 1913 et du 6 mars 1914.

de la courbe terminale dans la direction OY perpendiculaire, d'une quantité

$$\lambda = k \frac{l}{L}$$

OX et OY étant dirigés l'un par rapport à l'autre comme ils le sont ordinairement en géométrie analytique; l étant la longueur de la courbe.

Il s'ensuit que, pour annuler l'influence de la raquette, il suffit de modifier la courbe terminale en déplaçant son centre de gravité dans la direction AO (c'est-à-dire en l'éloignant des goupilles de raquette) d'une quantité égale à

$$0,36\frac{r^2}{l}$$
.

Si les goupilles de raquette étaient à une distance de l'axe égale au rayon R du spiral, cette correction serait d'un peu plus du tiers de la distance à l'axe du centre de gravité d'une courbe Phillips ordinaire. En général, r est plus petit que R.

L'expérience confirme ce résultat théorique.

PHOTOCHIMIE. — Calcul du spectre d'absorption d'un corps d'après sa constitution chimique. Note de MM. JEAN BIELECKI et VICTOR HENRI, présentée par M. Dastre.

On sait que, d'après la formule de constitution d'un corps organique, on peut calculer son pouvoir réfringent (recherches de Brühl, etc.), son pouvoir rotatoire magnétique (Perkin) et sa susceptibilité magnétique (Pascal); on le fait en attribuant à chaque atome un coefficient déterminé; de plus, à toute liaison double ou triple, on fait correspondre également un coefficient et enfin on introduit des termes additifs ou soustractifs (exaltation ou dépression déterminées surtout par Auwers et Eisenlohr), qui correspondent aux positions réciproques occupées par les différents groupements atomiques dans la formule de constitution du corps.

En ce qui concerne le spectre d'absorption d'un corps organique, on sait que certains groupements atomiques déterminent des bandes d'absorption ou exaltent l'absorption, mais on n'a pas encore pu calculer le spectre d'absorption d'après la formule de constitution d'un corps. Le problème est ici beaucoup plus compliqué, puisqu'on a deux variables qui sont la longueur d'onde et la valeur de la constante d'absorption.

En étudiant d'une façon quantitative le spectre d'absorption ultraviolet de plusieurs centaines de corps différents, nous avons pu trouver des relations numériques qui permettent d'aborder le problème du calcul du spectre d'absorption d'un corps. Nous présentons ici un premier exemple.

Le groupement carbonyle — C — provoque une bande d'absorption,

dont le maximum se trouve en solution alcoolique compris entre  $\lambda=2800$  et 2700 et la constante d'absorption moléculaire  $\epsilon$  (de la formule  $\delta=\delta_0.10^{-\epsilon cd}$ ) possède au maximum une valeur comprise entre 16 et 27, ainsi par exemple pour l'acétone  $\epsilon_{max}=15.8$  et pour la méthylisobutyl-cétone  $\epsilon_{max}=27$ .

Nous avons montré que la courbe d'absorption d'une cétone saturée peut être représentée par une formule exponentielle

$$\varepsilon = \alpha_1 \cdot \nu \cdot e^{-\beta_1 (\nu - \nu_i)^2},$$

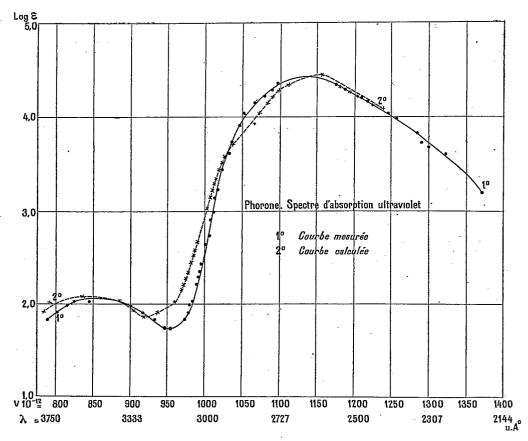
où  $\varepsilon$  est la constante d'absorption moléculaire correspondant à la fréquence  $\nu$ ,  $\nu$ , est la fréquence du maximum de la bande d'absorption,  $\alpha$ , et  $\beta$ , sont deux constantes caractéristiques du carbonyle. On a ainsi pour l'acétone :  $\alpha_1 = 1,42.10^{-2}$ ,  $\beta_1 = 1,525.10^{-4}$  et  $\nu_1 = 1109$  (Comptes rendus, mars 1913).

Une liaison éthylénique provoque une augmentation très forte de l'absorption de la partie extrême de l'ultraviolet. Le maximum de la bande d'absorption correspondante se trouve quelque part au delà de  $\lambda = 2144$  et la valeur de  $\epsilon$  pour le maximum est égale à plusieurs milliers. La courbe d'absorption peut être représentée par la même formule exponentielle avec des valeurs différentes des constantes caractéristiques  $\alpha_2$ ,  $\beta_2$  et  $\nu_2$ .

Lorsqu'un corps contient à la fois un carbonyle et une liaison éthylénique nous avons montré que ces deux groupements s'influencent mutuellement en produisant, d'une part un effet hyperchrome, c'est-à-dire d'exaltation de l'absorption, et d'autre part un effet hypsochrome, c'est-à-dire de déplacement des bandes d'absorption vers le rouge. Si ces deux groupements chromophores sont éloignés l'un de l'autre dans la molécule, l'effet hyperchrome prédomine; si au contraire ces groupements sont en position conjuguée, l'effet hypsochrome est intense et l'effet hyperchrome faible.

L'étude de l'oxyde de mésityle qui est analogue à la méthylisobutylcétone, mais qui est non saturé, ayant une liaison éthylénique en position conjuguée par rapport au carbonyle, montre que la bande d'absorption du carbonyle est déplacée vers le rouge environ de 400 Ångströms et que la hauteur du maximum est doublée ( $\varepsilon_{max} = 58$  au lieu de 27). La liaison éthylénique en position conjuguée produit donc une diminution de la fréquence du maximum de  $\Delta v = 120.10^{12}$  et l'effet hyperchrome est égal à 2.

En admettant que cette action de déplacement du spectre d'absorption et d'augmentation de l'absorption se produit pour le spectre tout entier et qu'elle est générale, on peut calculer le spectre d'absorption de tout autre corps dans lequel une liaison éthylénique se trouve en position conjuguée



par rapport à un carbonyle. En particulier, on peut calculer le spectre d'absorption de la phorone  $\stackrel{CH^3}{CH^3}C = CH - C - CH = C \stackrel{CH^3}{CH^3}$  en diminuant

les fréquences relatives au spectre d'absorption de l'oxyde de mésityle de  $\Delta \nu = 120.10^{12}$  et en doublant les valeurs correspondantes de  $\varepsilon$ . La courbe ainsi calculée est très voisine de celle obtenue par la mesure directe, ainsi que le montre la figure.

En résumé, le spectre d'absorption d'un corps contenant deux chromophores peut être représenté par la formule générale

$$\varepsilon = p \alpha_1 \nu e^{-\beta_1 (\nu - \nu_1 - \Delta \nu)^2} + p \alpha_2 \nu e^{-\beta_2 (\nu - \nu_2 - \Delta \nu)^2},$$

dans laquelle  $\alpha_1$ ,  $\beta_1$  et  $\nu_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta_2$  et  $\nu_2$  sont les constantes caractéristiques de chaque chromophore, p est l'effet hyperchrome et  $\Delta \nu$  l'effet hypsochrome exercés par les deux groupements l'un sur l'autre. Si les deux chromophores sont voisins, p est petit et  $\Delta \nu$  grand; si ces groupements sont éloignés dans la molécule, p est grand et  $\Delta \nu$  petit.

CHIMIE ANALYTIQUE. — Sur un nouveau néphélomètre pouvant servir en Chimie analytique. Note de M. F. DIENERT, présentée par M. E. Roux.

Dans un laboratoire de Chimie qui possède un colorimètre Duboscq et une lampe à projection (électrique, à gaz, à acétylène ou à alcool) il est possible de construire très simplement soi-même un néphélomètre permettant de mesurer avec suffisamment de précision les matières cristallisées ou colloïdales en suspension dans un liquide, une eau minérale, une eau potable. Ce néphélomètre peut encore servir à apprécier la quantité de bactéries en suspension dans une culture sur bouillon.

Pour cela on opère ainsi: On place la source lumineuse au foyer du condensateur de la lampe à projection. Sur le parcours du faisceau lumineux, formé de rayons parallèles, sortant de la lampe, on intercale une lentille convergente; aux environs du foyer de cette lentille, on place deux flacons (en verre tourné et bouchés émeri) contenant l'un la solution dont on veut mesurer le degré de limpidité, l'autre le liquide étalon contenant une quantité connue de matières en suspension.

En plaçant perpendiculairement à la direction du faisceau lumineux le dispositif de prisme et de lunette du colorimètre Duboscq, on observe la lumière réfractée par les particules en suspension dans chacun des deux flacons.

L'égalité des deux teintes s'observe dans la lunette si le flacon contenant le liquide à analyser contient la même quantité de matières en suspension que le flacon étalon.

Au moyen d'un jeu d'écrans suffisamment bien choisis on supprime les lumières parasites. D'autre part, la lumière réfractée traverse un verre vert avant de se rendre dans le prisme.

Prenons comme exemple le dosage de l'acide sulfurique. On prend un flacon bouché émeri de 40cm³, bien propre. On y verse 20cm³ de l'eau à analyser et 0cm³, 5 d'acide chlorhydrique pur et 1cm³ de BaCl² à 10 pour 100, bien filtré. On fait des témoins en prenant des flacons identiques et en versant 20cm³ d'eau distillée dans chacun, additionnée de 0cm³, 5 de HCl pur et de 1cm³ de BaCl² à 10 pour 100. Dans ces témoins, on introduit des doses croissantes et connues d'acide sulfurique pur. On laisse 10 minutes tous ces flacons en repos. Après, on compare le trouble de l'eau analysée avec celui des témoins dans le néphélomètre. On prend celui des témoins dont le trouble est très proche de celui de l'eau à analyser, on obtient ensuite l'égalité du trouble en ajoutant goutte à goutte, dans les témoins, une solution de SO³ pur (à 05,05 par litre) et en observant chaque fois au néphélomètre. Quand l'égalité est obtenu, c'est que l'eau à analyses contient la même quantité d'acide sulfurique que l'eau des témoins.

Pour donner une idée de la sensibilité de cet instrument, nous signalerons qu'on peut doser des quantités d'acide sulfurique dans l'eau inférieures à 1<sup>ms</sup> par litre en n'employant que 20<sup>cm³</sup> d'eau. D'après des essais en cours, cette sensibilité semble sensiblement la même pour le dosage d'autres éléments de l'eau (chlore, chaux, magnésie).

Cet instrument semble même utile pour apprécier et doser de petites quantités de précipité non retenu par le filtre Berzélius dans le cours d'une analyse, puisqu'on peut reconnaître o<sup>mg</sup>, 05 de substance en suspension dans 100° d'eau, c'est-à-dire un poids de précipité inférieur à ce que peut peser une balance ordinaire de laboratoire.

En concentrant une solution contenant un très faible poids d'un élément, on peut arriver à doser celui-ci par cette méthode dans le cas où toute pesée serait impossible.

Ces exemples montrent l'utilité de ce dispositif de néphélomètre en Chimie analytique, voire même en Bactériologie.

CHIMIE PHYSIQUE. — Application de la cryoscopie à la détermination des sels doubles en solution aqueuse. Note de MM. E. Cornec et G. Urbain, présentée par M. A. Haller.

La méthode cryoscopique, appliquée à l'étude des réactions complètes entre solutions aqueuses, indique très nettement les composés qui se forment en solution ('). Nous nous sommes demandé si la même méthode

<sup>(1)</sup> E. Cornec, Thèse de Paris, 1912; Ann. de Chim. et de Phys., 8° série, t. XXIX, p. 490-540; t. XXX, p. 63-163.

pouvait donner des résultats dans le cas des réactions limitées; si en particulier elle n'était pas capable d'indiquer les sels doubles, en équilibre avec leurs constituants, qui peuvent se former par le mélange de deux solutions . de sels simples.

Au cours d'une étude préliminaire, nous avons observé, pour certains sels doubles de cadmium, des différences très fortes entre les abaissements cryoscopiques calculés par la règle des mélanges et les abaissements observés. Ces différences montraient que ces sels doubles subsistaient en solution au moins d'une manière partielle.

Nous avons ainsi été conduits à étudier les couples : iodure de cadmium, iodure alcalin — bromure de cadmium, bromure alcalin — chlorure de cadmium, chlorure alcalin.

Soient deux solutions aqueuses de même concentration moléculaire: l'une d'un corps A, l'autre d'un corps B. On prépare divers mélanges en ajoutant  $x^{\rm cm^3}$  de la première à  $(100-x)^{\rm cm^3}$  de la seconde et l'on détermine les abaissements du point de congélation de ces mélanges.

On porte en abscisse la composition (x) de la solution (x) peut varier de 0 à 100) et en ordonnée l'abaissement cryoscopique.

Dans le cas d'une réaction complète

$$mA + nB = A^mB^n$$
,

la courbe cryoscopique ainsi obtenue peut être assimilée, en première approximation, à deux droites se coupant en un point d'abscisse x telle que  $\frac{x}{100-x} = \frac{m}{n}$ , qui caractérise la composition du composé formé.

Dans ces conditions l'écart cryoscopique (différence entre l'abaissement calculé par la règle des mélanges et l'abaissement observé) est pour les différentes solutions proportionnel à la concentration du composé  $A^mB^n$ .

Il est logique de penser que cette proportionnalité peut encore se retrouver au moins d'une manière approchée dans le cas d'une réaction limitée :

$$mA + nB \rightleftharpoons A^mB^n$$

correspondant par exemple à la fonction d'un sel double  $A^mB^n$ . Si les solutions de A et de B sont équimoléculaires (mais dans ce cas seulement) et si l'équilibre est régi par la loi d'action de masse, le calcul montre que la concentration du composé  $A^mB^n$  passera par un maximum, comme dans le cas de la réaction complète pour le mélange

$$tel que \frac{x}{100-x} = \frac{m}{n}.$$

La composition du sel double sera alors donnée par l'abscisse correspondant à l'écart cryoscopique maximum. L'examen des courbes expérimentales donne directement cette composition.

Pour les mélanges de CdI<sup>2</sup> et de IK, l'écart cryoscopique est maximum pour la solution obtenue en mélangeant r<sup>mol</sup> de CdI<sup>2</sup> pour 2<sup>mol</sup> de IK. Ceci ayant lieu quelle que soit la concentration commune aux liqueurs primitives, l'existence en solution d'un iodure double, renfermant 2<sup>mol</sup> de IK pour 1<sup>mol</sup> de CdI<sup>2</sup> nous paraît indiscutable.

Les courbes obtenues montrent que la réaction entre Cd I<sup>2</sup> et IK n'est pas très éloignée d'être complète. Comme conséquence, nous avons constaté que le cadmium pouvait être masqué dans son iodure vis-à-vis de certains réactifs (CO<sup>3</sup>Na<sup>2</sup> en particulier) en présence d'un grand excès de IK.

La cryoscopie indique les iodures doubles correspondant toujours au rapport  $\frac{1}{2}$  lorsqu'on remplace K par NH<sup>4</sup>, Na, H. La courbe correspondant au système  $CdI^2 - HI$  montre que l'acide cadmiiodhydrique, qui se forme dans ces conditions, a une stabilité tout à fait comparable à celle de ses sels.

On connaît à l'état solide des corps correspondant à ce rapport  $\frac{1}{2}$  dans le cas de K, NH<sup>4</sup>, Na. Dans le cas de l'hydrogène on connaît au contraire un seul composé correspondant au rapport  $\frac{1}{1}$ . Il est probable que CdI<sup>2</sup> et HI peuvent donner en solution aqueuse différents acides complexes. Le plus abondant, celui qui doit être indiqué par les méthodes physico-chimiques, n'est pas nécessairement celui qui peut être le plus facilement extrait, car l'équilibre hétérogène où ce composé interviendrait comme phase solide peut être métastable ou même tout à fait instable.

L'étude des couples formés par le bromure de cadmium avec KBr, NH'Br, NaBr, HBr indique dés sels doubles correspondant encore au rapport  $\frac{1}{2}$ . On a signalé dans tous les cas des sels doubles correspondant à ce rapport.

Pour les couples  $CdCl^2 - KCl$  et  $CdCl^2 - NH^4Cl$ , les écarts avec la règle des mélanges sont très notables. Les sels doubles indiqués par les maxima ne sont plus du type  $\frac{1}{2}$  comme dans le cas des iodures et des bromures, mais du type  $\frac{1}{1}$ . On connaît des sels solides correspondant à ce rapport.

Pour les couples CdCl<sup>2</sup> — NaCl et CdCl<sup>2</sup> — HCl, les écarts cryoscopiques sont beaucoup plus faibles, les maxima correspondent encore au rapport -.

Les résultats obtenus dans cette étude montrent que les hypothèses que nous avons faites, tout approximatives qu'elles soient, sont largement acceptables.

La méthode cryoscopique permet de déterminer en solution, non seulement les composés formés par des réactions complètes, mais encore ceux qui se trouvent en équilibre avec leurs constituants. Elle apparaît donc comme une méthode tout à fait générale d'analyse physico-chimique.

MINÉRALOGIE. — Sur des calcites très phosphorescentes par l'action de la chaleur. Note de M. F. Pisani, présentée par M. A. Lacroix.

On sait qu'il n'existe qu'un très petit nombre de minéraux, devenant phosphorescents quand on les chausse (fluorine, phosphorite, leucophane). Par contre, il en existe un certain nombre qui deviennent phosphorescents par insolation seulement (diamant, aragonite, spath d'Islande), ou bien par les deux moyens (fluorine).

Jusqu'à ces dernières années, on n'avait pas observé de calcites devenant phosphorescentes par la chaleur et ce n'est qu'en 1906 que M.W.-P. Headden a publié dans l'American Journal of Science un Mémoire dans lequel il décrit la remarquable phosphorescence tant par la chaleur que par insolation de la calcite jaune, en gros scalénoèdres, de Joplin (Missouri). Par ce dernier moyen, il a constaté que la lueur produite peut persister jusqu'à 13 heures.

Ayant eu en mains des morceaux de calcite jaune en grande partie, provenant d'un volumineux morceau en scalénoèdres plus ou moins modifiés, et donnant de superbes rhomboèdres de clivage, j'ai constaté une très forte phosphorescence par la chaleur (¹).

C'est dans les parties jaunes surtout que le phénomène est le plus remarquable, tandis qu'il est *en général* moins fort ou presque nul dans les parties non colorées.

Cependant, j'ai rencontré des morceaux incolores où la phosphorescence était assez forte et, même, sur une lame de clivage limpide, une partie incandescente, s'arrêtant à la limite exacte d'une fente de clivage, tandis

<sup>(1)</sup> Dans l'un des quatre cristaux se trouve un fantôme noir, à lignes bien arrêtées, formé par des cristaux de marcasite: ils sont aciculaires et presque perpendiculaires à la ligne de démarcation avec la partie noire.

que l'autre partie ne changeait pas d'aspect. En général, la lueur se propage graduellement en suivant une certaine direction. La lumière émise pendant la phosphorescence est d'un jaune rougeâtre, assez intense pour être vue à certaine distance. Quand toute lueur cesse, le cristal devient incolore; j'ai constaté qu'un morceau chauffé au rouge sombre ne change pas de poids. La température à laquelle le phénomène a lieu est inférieure au point de fusion de l'étain (entre 150° et 165° dans une étuve à air).

Pour les petits fragments d'un poids inférieur à 1<sup>g</sup> l'incandescence dure de 25 secondes à 1 minute; pour un morceau de 1<sup>g</sup>,8 la durée a été de 2 minutes et, pour un autre de 3<sup>g</sup>, environ 12 minutes. Il faut, bien entendu, chauffer doucement sur une toile métallique ou sur une lame de platine. Cette calcite est fortement électrique par pression comme le spath d'Islande.

Examen chimique. — Le minéral est du carbonate de chaux presque pur sans trace de fer. J'ai constaté pour la partie jaune : MnO 0,06 pour 100; oxydes des groupes du cérium et de l'yttria 0,012 pour 100; dans une autre partie MnO 0,07 pour 100; groupe du cérium et de l'yttria 0,008 pour 100, dont les deux tiers environ appartiennent au groupe de l'yttria.

La calcite incolore a donné: MnO 0,15 pour 100; oxydes du groupe cérique 0,015 pour 100, de l'yttria 0,005 pour 100. D'après M. Headden, qui a trouvé dans la calcite de Joplin 0,032 pour 100 d'oxydes des groupes du cérium et de l'yttria, le rapport du second au premier serait en général 1:1 où 1,5:1, tandis que pour les calcites non phophorescentes, il y a beaucoup moins de ces oxydes et le groupe de cérium prédomine. Il en conclut que c'est probablement à l'yttria qu'est due la phosphorescence du minéral. M. W. Crookes avait en effet démontré qu'un millionième d'yttria mélangé avec la chaux peut être reconnu dans un spectre phosphorescent.

D'après mes expériences, la couleur jaune n'aurait guère d'influence sur l'action de la phosphorescence par la chaleur, puisque j'ai constaté que des calcites non colorées, comme celle d'Andréasberg, donnent aussi avec intensité ce même phénomène. Quant à la présence de l'yttria elle ne semble pas nécessaire, puisque dans la calcite de Louverné dont je vais m'occuper, il y a absence complète de terres rares.

En examinant les cristaux de calcite de nombreuses localités, je n'en ai trouvé que trois présentant la phosphorescence au même degré que celle qui a servi de point de départ à mes recherches : 1° calcite de Louverné (Mayenne) (cristaux décrits par M. A. Lacroix) (scalénoèdre maclé et groupe de scalénoèdres); dans le cristal isolé je n'ai pas trouvé d'oxydes de terres rares; 2° un groupe de la belle calcite d'Andréasberg (Hartz)

en rhomboèdres aigus basés; 3º deux groupes de beaux cristaux de Derbyshire (Angleterre).

Le phénomène étudié dans cette Note est donc très rare dans la calcite, ce qui explique qu'on ne l'ait pas observé plus tôt; néanmoins c'est un des plus beaux exemples de phosphorescence qu'on puisse citer parmi les minéraux.

BOTANIQUE. — Sur quelques faits relatifs à la formation du périthèce et la délimitation des ascospores chez les Erysiphaceæ. Note de M. N. BEZSSONOFF, présentée par M. L. Mangin.

La cellule oogoniale, l'oogone proprement dit, des Erysiphaceæ, peut être portée, non seulement par une cellule unique, mais par tout un complexe de cellules, six environ dans le cas du Sphærotheca Mors-Uvæ. Tout ce complexe, y compris l'oogone, peut être désigné sous le terme d'oocarpe. La formation et la structure de l'oocarpe s'observent très facilement chez le Sphærotheca Mors-Uvæ grâce à la forme caractéristique de son oogone, et des dimensions relativement grandes, quoique inférieures à celles de l'oogone, des cellules de son oocarpe. La façon dont se disposent les cellules de l'oocarpe autour de l'oogone, ainsi que leur nombre, varient avec les espèces.

Il existe une migration du noyau mâle dans l'oogone; cette migration est précédée d'une division du noyau de la cellule apicale du pollinode bicellulaire. Un des deux noyaux résultant de cette division passe dans l'oogone; l'autre reste dans l'anthéridie. Le noyau de l'anthéridie du Sphærotheca Mors-Uvæ est extrêmement petit, c'est pourquoi le Microsphæra Astragali, dont l'anthéridie possède un noyau de dimension plus considérable, a été plus propice à l'étude de la migration du noyau et de la division nucléaire qui la précède. La fusion des deux noyaux de l'oogone n'a jamais été constatée. Après l'unique fusion « Dangeardienne » des deux noyaux du jeune asque, suit un stade de repos bien marqué; après quoi, le noyau double de copulation se prépare à la première mitose. Cette mitose est précédée d'un -synapsis caractérisé par la contraction du peloton chromatique et par son rejet vers le nucléole. Les chromosomes de la première mitose apparaissent sous forme de V à branches fines et longues; ceux de la seconde et de la troisième, sous forme de petites masses de chromatine d'aspect irrégulier. Le nombre constant des chromosomes chez le Sphærotheca Mors-Uvæ,

compté à l'anaphase des trois mitoses, est de quatre. Il est le même pour le Microsphæra Astragali. Le cytoplasme de l'asque des Erysiphaceæ renferme un chondriome. Ce chondriome se manifeste le plus nettement au cours de la première mitose, sous forme de réseau composé de chondriocontes. Les chondriocontes sont disséminés dans tout le cytoplasme de l'asque, mais leurs groupements sont particulièrement nombreux autour de son noyau. Il paraît que, contrairement à l'observation de Lewitsky (') concernant le chondriome d'Albugo Bliti et d'Albugo candida, les chondriocontes entrent en contact immédiat avec les éléments chromatiques du noyau.

Les mitoses successives du noyau de l'asque amènent une déformation du réseau mitochondral. Vers la fin de la troisième mitose, les chondriocontes en se groupant autour de chaque paire de noyaux résultant de cette mitose participent à la délimitation du sporoplasme. La délimitation du sporoplasme débute par la formation de quatre masses oblongues renfermant chacune une paire de noyaux et qui peuvent être dénommées prospores. La formation des ascospores a été étudiée sur différentes espèces d'Erysiphacées telles que Sphærotheca Mors-Uvæ, Sphærotheca Humuli, Uncinula Salicis, Erysiphaceæ Polygoni, Sphærotheca Mali (Podosphæra leucotricha) et Podosphæra Oxyacanthæ. La délimitation des deux spores au sein de la prospore survient ordinairement grâce à un amincissement de la partie centrale accompagnée d'une inflexion de la prospore. Mais quelquefois les spores se délimitent d'une manière tout à fait particulière. Ainsi, chez le Sphærotheca Mali (Podosphæra leucotricha), le corps de la prospore se fend par un sillon concordant avec l'axe longitudinal de la prospore. Ce sillon n'est d'abord visible qu'au milieu du corps de la prospore, puis il grandit et, atteignant la périphérie, la sépare en deux spores. Les jeunes spores ainsi délimitées prennent, quelque temps après leur formation, les contours réguliers et la forme ovale (presque ronde) qui leur est propre. De tous les autres genres d'Erysiphacées qui viennent d'être cités, ce n'est que chez le Podosphæra Oxyacanthæ que les spores se délimitent presque de la même manière que celle qui est propre au Sphærotheca Mali (Podosphæra leucotricha). Ce mode de division de la prospore qui paraît être spécial à tout un groupe d'Erysiphacées pourrait peut-être fournir quelques indices sur les rapports phylogénétiques qui existent entre les différents représentants de cette famille. Plusieurs des faits observés permettent d'émettre également

<sup>(1)</sup> Lewitsky, Die Chondriomen als Sekretbildner bei den Pilzen (Ber. d. deut. bot. Ges., H. 9, 29 décembre 1913).

la supposition que certaines anomalies, qui se produisent quant au nombre et à la forme des spores, se rattachent aux différentes variations qui adviennent dans la marche habituelle de la division de la prospore.

La différenciation du sporoplasme est due d'abord à sa grande affinité avec les colorants basiques, puis à la possibilité de le laisser incolore sous l'action des colorants acides et aussi de la safranine, accompagnée de mordançages et de régressions spéciales, tandis que l'épiplasme de l'asque et les cellules de la couche intérieure du périthèce ou seulement l'épiplasme (safranine) se colorent vivement.

Enfin cette différenciation réussit d'une manière tout à fait remarquable sur des préparations obtenues à l'aide de la méthode de Ramon y Cajal.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Sur le mécanisme des phénomènes d'oxydation et de réduction dans les tissus végétaux. Note de M. J. Wolff, présentée par M. E. Roux.

La présence d'une oxydase dans la pomme est connue depuis longtemps; c'est cette diastase, comme l'a montré M. Lindet ('), qui provoque la formation d'un pigment brun sur des tranches de fruit fraîchement sectionné et encore mieux dans le fruit broyé. L'acidité de la pomme n'est pas suffisante par sa nature pour gêner cette action oxydasique, alors qu'on sait que les acides forts gênent considérablement les oxydases; mais cette acidité a une autre fonction très intéressante, car elle permet la production de phénomènes de réduction; il suffit, en effet, d'humecter la tranche de pomme avec de l'iodure de potassium amidonné pour voir apparaître plus ou moins vite une coloration bleue; le pigment formé par l'oxydase a été réduit par l'hydrogène de l'acide iodhydrique, mis lui-même en liberté par l'acide du fruit. La présence du pigment est nécessaire à la manifestation du phénomène.

Voici une expérience qui le prouve :

Au fond d'un tube à essai, on introduit une tranche mince de pomme (ou de poire) en même temps qu'un petit tube contenant de l'iodure de potassium amidonné et l'on scelle le tube à essai à la lampe après avoir fait le vide. Si l'on renverse l'appareil de manière à mettre le réactif en contact avec la tranche de pomme, on n'observe aucune réaction, mais celle-ci apparaît dès qu'on rend l'air en cassant la pointe du tube.

L'expérience donne exactement les mêmes résultats, qu'on opère soit avec une

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 120, 1897, p. 370.

tranche de pomme toute fraîche, soit avec une tranche qu'on a laissée brunir à l'air pendant 10 ou 15 minutes.

Mais il y a dans la pomme une matière réductrice qui agit sur le pigment de la même manière que l'acide iodhydrique. En effet, en multipliant ces expériences avec de la pulpe de pomme broyée, laissée quelque temps à l'air de manière qu'il se forme une grande quantité de pigment, on voit la réaction diminuer d'intensité à mesure que le séjour dans le vide se prolonge. Ce qui justifie cette interprétation c'est qu'on peut, par lavage au phosphate disodique dilué, puis à l'eau distillée, débarrasser la pulpe de pomme brunie de son acidité et qu'alors on constate qu'elle a perdu la propriété de réagir avec l'iodure de potassium amidonné, mais on lui restitue cette propriété en l'additionnant d'une petite dose d'acide sulfurique ou d'acide malique.

On peut reproduire in vitro et artificiellement des phénomènes absolument comparables à ceux qui viennent d'être exposés, en s'adressant à des corps de composition bien définie, tels que l'hydroquinone et le gaïacol dont les produits de transformation oxydasique se comportent exactement comme le pigment de la pomme.

A  $2^{\text{cm}^2}$  d'une solution d'hydroquinone à 25 par litre (1), on ajoute 1 goutte d'extrait glycériné de *Russula delica*, puis au bout de 4 à 5 minutes 2 gouttes d'iodure de potassium amidonné à 5 pour 100 et 3 gouttes d'acide sulfurique  $\frac{N}{10}$ . Le bleuissement se produit presque instantanément et devient rapidement intense.

On obtient le même résultat avec l'un des produits d'oxydation de l'hydroquinone (la quinhydrone cristallisée) sans l'intervention d'extrait diastasique.

Le gaïacol se prête encore mieux que l'hydroquinone à ces expériences.

 $2^{\text{cm}^3}$  d'une solution saturée de gaïacol étendue de son volume d'eau sont introduits dans un tube à essai et additionnés d'oxydase, puis d'iodure de potassium amidonné. Après avoir attendu quelques minutes on ajoute 1 goutte d'acide sulfurique  $\frac{N}{10}$ . Du rouge vif la liqueur passe presque instantanément au bleu pur.

L'expérience suivante permet de réaliser à la fois le phénomène d'oxydation et de réduction.

A 4cm² de la solution de gaïacol étendue comme plus haut on ajoute 1 goutte d'acide

<sup>(1)</sup> L'expérience ne réussit pas avec des solutions concentrées d'hydroquinone.

acétique normal, 4 gouttes d'iodure de potassium à 5 pour 100, et ensin 1 ou 2 gouttes de macération diastasique; puis on divise en deux portions égales; dans l'une on ajoute quelques gouttes d'amidon soluble. On constate alors dans celle-ci, grâce au bleuissement, qu'il se produit un phénomène de réduction, tandis que dans l'autre on voit progresser rapidement l'oxydation grâce à la formation progressive d'un précipité de tétragaïacoquinone.

On réalise donc ici, in vitro, un phénomène tout à fait analogue à celui que nous avons décrit plus haut chez la pomme.

Une observation faite avec de jeunes feuilles ou mieux avec des bourgeons de poirier illustre d'une façon très heureuse les phénomènes que je viens d'analyser. M. E. Bourquelot et M<sup>lle</sup> Fichtenholz ('), ont signalé en 1910, la présence d'un glucoside, l'arbutine dans les feuilles de poirier. Or, l'arbutine, sous l'influence de l'émulsine, se dédouble en glucose et en hydroquinone. Le dédoublement se produit lorsqu'on broie les bourgeons, mais en même temps on perçoit une forte odeur quinonique. La matière broyée brunit rapidement sous l'influence de l'oxydase qui oxyde l'hydroquinone, et bleuit lorsqu'on l'humecte avec de l'iodure de potassium amidonné. On peut également observer la réduction en ajoutant à la macération glycérinée de bourgeons, étendue d'eau et contenant les produits quinoniques naturels, quelques gouttes de réactif ioduré et une goutte d'acide sulfurique normal. Cette expérience comparée aux précédentes montre d'une façon saisissante que tous ces phénomènes sont régis par le même mécanisme.

ENTOMOLOGIE. — Sur une chenille de Lycénide élevée dans des galles d'Acacia par des fourmis du genre Cremastogaster. Note (²) de M. F. LE CERF, présentée par M. Bouvier.

Au cours de leur voyage dans l'Afrique Orientale, MM. Alluaud et R. Jeannel ont découvert, dans les galles développées en grand nombre sur les branches de certains Acacias — du Kikuyu Escarpment — et habitées par des colonies de Fourmis du genre Cremastogaster, une chenille de Lépidoptère de la famille des Lycanida très remarquable par ses particularités morphologiques et biologiques.

(2) Présentée dans la séance du 6 avril 1914.

<sup>(1)</sup> E. Bourquelot et M<sup>11e</sup> Fichtenholz, Sur la présence d'un glucoside dans les feuilles de poirier (Comptes rendus, t. 151, 1910, p. 81).

Longue de 10<sup>mm</sup> environ, elle présente le facies onisciforme caractéristique des chenilles de Lycènes mais exagéré par une épaisseur plus grande que sa largeur, une face dorsale très convexe, tectiforme, creusée de profonds sillons intersegmentaires et une face ventrale plate lui donnant vaguement dans l'ensemble l'aspect d'un Chiton.

Sa peau est épaisse, d'un gris livide, parsemée de petites taches diffuses noirâtres, asymétriques; elle estrevêtue de productions épidermiques variées correspondant à des poils extrêmement modifiés et dans lesquels on dis-

tingue:

- 1º Des poils caliciformes;
- 2º Des poils en tubes longs;
- 3º Des poils en tubes très courts;
- 4° Des poils spiniformes;
- 5º Des anneaux chitineux inclus dans le tégument.

Les poils caliciformes varient en forme et en dimension; ils couvrent la face dorsale et sont plus nombreux sur les arêtes latérales du corps et sur la carène dorsale. Ils sont constitués par une base plus ou moins courte, surmontée d'un épanouissement membraneux circulaire ou ovalaire, quelquefois prolongé en pointe d'un côté et dont l'insertion est centrale ou plus ou moins excentrique. Cette dernière disposition concorde, chez certains poils peu nombreux et localisés, avec le prolongement latéral du calice qui se trouve courbé et ramené en haut de manière à figurer une fleur d'Aristoloche.

Les poils en tubes très courts sont un peu incurvés et leur sommet est terminé par une ou deux courtes pointes; ils sont de deux sortes : les uns clairs, mêlés aux poils caliciformes sur les côtés du corps et le sommet des segments, les autres noirâtres et répartis en petits groupes peu nombreux et localisés sur l'arête dorsale.

Les poils spiniformes ne se trouvent qu'à la face ventrale, sur le bourrelet qui limite

la sole plantaire, à peau mince, qu'ils semblent protéger.

Un peu partout, mais isolément, se trouvent dispersés de petits anneaux chitineux

homologues probables des « lenticles » de Chapman.

Enfin les poils en tubes longs dépassent considérablement en dimension les autres phanères; ils sont dressés verticalement sur la peau et forment des palissades circulaires limitant le bord des dépressions au centre desquelles s'inscrivent les stigmates dont la structure est tout à fait spéciale et sans analogue jusqu'ici chez les Papillons. Ces stigmates, en effet, sont formés par deux longs processus chitineux de coupe triangulaire, affrontés par leur plus large côté et dont l'un est plus court que l'autre d'un tiers environ; on peut les comparer très exactement à un bec d'oiseau à mandibules inégales.

Le troisième article des pattes écailleuses est plat du côté externe et les pattes membraneuses sont pourvues de petites plaques chitineuses arrondies,

inégales, complètement asymétiques et dont la forme et le nombre varient d'une patte à l'autre.

Cette chenille vivait au milieu des Cremastogaster, dans une galle de la grosseur d'une noix, percée d'un seul orifice de 1<sup>mm</sup> environ de diamètre, par lequel les Fourmis sortaient pour aller cueillir des folioles de feuilles d'acacia, qu'elles rapportaient ensuite dans la galle, où elles s'accumulaient. Son volume, plus de 90 fois supérieur au volume maximum qui lui permettrait de passer par l'orifice de la galle, montre avec évidence que le développement de cette chenille s'est effectué dans la galle même, sinon en entier, au moins dès un stade précoce, très voisin de l'éclosion, de sorte que l'on peut affirmer que cette chenille est positivement élevée par les Cremastogaster.

On connaît une chenille de Lycénide indo-australienne dont le développement a lieu en totalité dans les nids de certaines Fourmis terricoles, aux dépens desquelles elle vit en parasite, dévorant les œufs, les larves et les nymphes, mais cet exemple est unique, et la faible dimension des pièces buccales de la chenille trouvée par MM. Alluaud et Jeannel ne permet pas de croire que celle-ci soit carnassière; il est infiniment plus probable qu'elle se nourrit simplement des feuilles d'acacia emmagasinées par les Cremastogaster.

Il n'en demeure pas moins que son existence dépend complètement des Fourmis au milieu desquelles elle vit en captivité et qu'une symbiose aussi étroite et prolongée n'avait pas été signalée jusqu'ici même entre les chenilles de Lycénides et les Fourmis, dont les relations sont connues depuis longtemps et ont fait l'objet des beaux travaux de L. de Nicéville, Davidson Bell et Aitken, Chapman, etc.

C'est, de plus, le premier exemple d'une chenille de Rhopalocère cécidicole.

Il n'est malheureusement pas possible, dans l'état de nos connaissances sur la biologie des Lépidoptères africains, de déterminer spécifiquement cette curieuse chenille, mais la description très détaillée et accompagnée de nombreuses figures qui en sera donnée très prochainement permettra sans doute de l'identifier avec certitude dans un avenir peu éloigné.

GÉOLOGIE. — Sur la terminaison orientale de la chaîne Numidique (Algérie).

Note de M. L. Joleaud, présentée par M. H. Douvillé.

La chaîne Numidique, qui se dresse au Nord du bassin miocène de Constantine, se maintient très élevée dans toute sa partie occidentale, où elle est accolée au bord sud des massifs littoraux de la Kabylie de Kollo: là ses principaux sommets atteignent 1225<sup>m</sup> au djebel Sidí Marouf, 1496<sup>m</sup> au Mcid Aicha, 1275<sup>m</sup> au kef Sidi Dris. Son prolongement oriental, par contre, s'abaisse rapidement au sud des dépressions de Saint-Charles et sès points culminants n'arrivent plus qu'à 839<sup>m</sup> aux Toumiet, 649<sup>m</sup> au Tangoust, etc.

Son axe est jalonné par des pics de calcaires liasiques et mésonummulitiques, qui constituent des sortes de klippes, au milieu des schistes paléozoïques, des marnes crétacées, des argiles et des grès méso- et néonummulitiques. Dans son ensemble, elle est manifestement formée par une nappe charriée venue du Nord et couchée au Sud (¹). Le massif de calcaires liasiques du Filfila, remarquable par le développement des plis imbriqués de son flanc sud, appartient vraisemblablement à la racine de cette nappe.

Les rochers des environs de Gastu étaient considérés jusqu'ici comme les derniers reliefs vers l'est de la chaîne Numidique. Mais, dans de récentes explorations, j'ai pu me convaincre que cette chaîne se prolongeait beaucoup plus loin. J'ai reconnu, en effet, à l'est de Gastu et à l'ouest de Penthièvre, un certain nombre d'affleurements argileux mésonummulitiques (Kouatra, Endjassa, dra el Kerma, dra el Arch, Dahari), au milieu desquels pointent des calcaires également mésonummulitiques, à strates franchement couchées vers le Sud, qui, par leur nature et leur situation, se révèlent comme autant d'éléments (plus ou moins discontinus) de la chaîne Numidique. Ladite chaîne se poursuit ainsi au sud du lac Fetzara, en conservant à la fois sa direction habituelle W-E et tous ses caractères stratigraphiques et tectoniques les plus importants: mais elle subit en même temps un abaissement très marqué de son axe, dont l'altitude n'est plus que 334<sup>m</sup> au koudiat el Kalaa, 319<sup>m</sup> au Sidi Bezrin, 219<sup>m</sup> à Sidi Goulea.

<sup>(1)</sup> L. Joleaud, Étude géologique de la chaîne Numidique et des monts de Constantine (Algérie) (Thèse Fac. Sc. Paris, 1912, p. 338 et suiv.).

<sup>(2)</sup> L. Joleaud, Comptes rendus, t. 158, 1914, p. 283.

C'est donc une erreur de M. Blayac (1) de faire passer l'axe de la chaîne Numidique plus au Sud, dans le Hahouner, le Taya et le Debar. Ces montagnes sont d'ailleurs formées de calcaires dolomitiques néocomiens, comme l'anticlinal constantinois Akhal-Kheneg-Teffaha, dont elles constituent la continuation vers l'Est.

Je n'ai pas rencontré de lambeaux de calcaires liasiques ou mésonummulitiques à l'est de Penthièvre. Le prolongement de l'axe tectonique de la chaîne Numidique n'est plus alors marqué que par les affleurements des argiles immédiatement subordonnées aux grès du sommet de la série nummulitique. Aussi se produit-il dans cette zone une inversion du relief. Les argiles, qui n'ont pas résisté à l'érosion comme les grès, sont localisées dans les dépressions, à Combes, à la Cheffia, à Toustain (oued-Zitoun), à Mexna (oued Youb), etc. Leurs affleurements sont même en partie masqués par des sédiments miocènes (conglomérats, argiles et travertins), qui remplissent d'anciens bassins fermés analogues à celui de Constantine : tel est le cas des cuvettes de la Cheffia, de Mexna et de Roum-es-Souk (²).

L'axe tectonique de la chaîne Numidique se maintient dans ces conditions, avec une orientation sensiblement OE jusqu'à l'est de Lacroix. Mais, au voisinage de la frontière algéro-tunisienne, il tourne brusquement vers le NNE, ainsi que le montre les lambeaux de calcaires et d'argiles mésonummulitiques de Lacroix, Oum Theboul et Aïn Babouch (entre Aïn Draham et Tabarca) (³), et comme, sur le prolongement du pli subméridien Aïn Draham-Tabarca émerge l'île de la Galite, où l'on a signalé des calcaires liasiques, ou plus probablement mésonummulitiques, et des schistes évidemment nummulitiques associés à des granites, il semble que cette île forme la terminaison orientale de la chaîne Numidique, sur le bord de l'effondrement méditerranéen occidental.

Les plis numidiens dessinent ainsi, dans le nord de la Tunisie, un rebroussement comparable à celui des plis aurasiens (exemple: Dorsale tunisienne dans les djebels Ressas et Bou-Kournin) (4) et symétrique de celui des plis siciliens par rapport à l'axe volcanique Limosa-Pantellaria. Peut-être

<sup>(1)</sup> Esquisse géologique du bassin de la Seybouse et de quelques régions voisines (Thèse Fac. Sc. Paris, 1912, p. 466 et suiv.).

<sup>(2)</sup> Une seconde ligne d'anciens bassins fermés, comblés par des dépôts miocènes, existe plus au Sud, à Lamy (Bou Hadjar) et Munier (Ouled-Nasser). Elle correspond aussi à un axe anticlinal que jalonnent également des lambeaux de Néocrétacé (Guettara, Sidi-Trad), d'Eonummulitique (Bou-Hadjar, Guettara, Sidi-Trad, Es-Sirdj) et de Mésonummulitique (Ouled-Nasser et Ali-Aichicha). Ce pli, qui continue celui du Daffa-Cheniour-Nadoz-Duvivier, se prolonge en Tunisie vers l'ain Charchara et l'henchir el Mala.

<sup>(3)</sup> La Carte géologique provisoire de la Régence de Tunis (1892), par M. Aubert, figure partiellement ce dernier lambeau.

<sup>(4)</sup> HAUG, Comptes rendus, t. 142, 1906, p. 355.

le prolongement de cet axe vers le NNW correspond-il à la ligne de rupture qui sépare la Sardaigne de la Tyrrhénide, comme la ligne Vésuve-Lipari marque la zone de décollement de la Tyrrhénide d'avec l'Italie et la Sicile. Le redressement vers le Nord des chaînes tunisiennes pourrait alors avoir été déterminé par la proximité du massif ancien de la Tyrrhénide et la Galite ne serait qu'un jalon raccordant la Tunisie à la Sardaigne.

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — Sur les relations entre la forme des côtes du littoral méridional de l'Angleterre et leur constitution géologique. Note (¹) de M. Robert César-Franck, présentée par M. Pierre Termier.

Le littoral méridional de l'Angleterre présente deux types de côtes bien différents, d'importance et de longueur inégales, qui correspondent à la division naturelle de l'Angleterre en deux parties, suivant une ligne NNE-SSO, allant de Newcastle (Durham) au Nord, à Exmouth (Devon) au Sud.

Le littoral méridional de la péninsule Cornique, qui s'étend jusqu'à la rivière Exe, participe des caractères généraux des côtes de l'Angleterre occidentale; les terrains primaires y règnent presque exclusivement; ce sont des roches dures, résistantes à l'érosion marine; elles sont souvent vigoureusement plissées ou profondément métamorphisées. Leur distribution se fait de façon irrégulière avec des intrusions éruptives, qui contribuent à accroître leur dureté. Le relief est accentué: il atteint et dépasse 500<sup>m</sup>. La côte est découpée en pointes déchiquetées et en petites baies ou bien en véritables rias, souvent ramifiés et profonds, à l'entrée desquels s'abritent d'excellents ports.

La partie orientale de la côte, de l'embouchure de l'Exe au cap South Foreland, apparaît au contraire très différente : des formations géologiques plus récentes s'y présentent en bandes régulièrement alignées du NNE au SSO. Leurs roches sont tendres, d'une attaque facile. Le relief se montre sous des formes beaucoup plus atténuées : peu de points atteignent 250<sup>m</sup>. La côte, qui rappelle beaucoup celle de l'Angleterre de l'Est, se découpe largement dans ces roches qui offrent une prise facile à l'action des vagues.

Il existe donc entre ces deux types de côtes un contraste frappant qui dérive principalement de la nature et de la structure des roches qui les

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 6 avril 1914.

constituent. Elles présentent cependant un caractère commun : leur division en une série de courbes ouvertes vers le Sud, chacune d'elles conservant les caractères propres du type de côte auquel elles appartiennent.

Premier type de côte. - Les trois promontoires triangulaires de la péninsule Cornique sont constitués par des roches dures : Penzance, avec sa pointe extrême Sud, Land's End, est constitué presque entièrement par un massif de granite; Lizard, est un noyau de serpentine encerclé de schistes à hornblende avec, à l'Est, des intrusions de basalte sous forme de culots et de dykes; et la pointe de Kingsbridge prend pour base les vieux grès rouges dévoniens, lardés de filons de basaltes, et se termine par une côte déchiquetée dans les schistes barrés par de fréquents dykes basaltiques : masse hétérogène à travers laquelle la rivière Salcombe s'est creusée un ria typique. Entre ces trois promontoires s'évasent trois larges baies ouvertes vers le Sud, et creusées inégalement dans les vieux grès rouges dévoniens où de fréquentes intrusions de basalte ou de serpentine sont le prétexte à de rudes saillies se détachant en mer entre des criques profondes où des mouvements successifs d'affaissement et d'exhaussement ont pu être relevés d'une façon très nette (Torquay Bay), preuve que cette côte a été soumise à de lentes oscillations. On peut distinguer plusieurs genres de côtes sur ce littoral : entre Penzance et Lizard s'étend un rivage caractérisé par des anses séparées par des saillies de basalte ou de granite. Dans la vaste baie semi-circulaire de Lizard à Prawle Point, s'étend, de Nare Point à Zoze Point, une côte à rias avec Helford River et Fal River, celle-ci extrêmement digitée à l'intérieur, la vallée ennoyée se prolongeant très nettement depuis la pointe de Saint-Feock jusqu'à la baie de Falmouth. Des formes identiques s'étendent dans la partie est depuis Rame Head jusqu'à Prawle Point. Dans le fond de la baie apparaissent des formes à anses et de même, depuis Prawle Point jusqu'à Exmouth, les unes creusées dans les marnes rouges permiensne, les autres, dans le vieux grès rouge.

Deuxième type de côte. — La partie orientale de la côte présente une alternance remarquable de parties saillantes et en retrait qui correspond à la disposition des couches dures et tendres en bandes régulières, caractéristiques de l'Angleterre de l'Est. Entre Exmouth et Portland Bill s'étend une côte très ébouleuse, dans les marnes et les grès du Permien et du Lias. Les courants de marée, très violents dans le fond de la baie, ont formé le Chesil Bank qui réunit l'île de Portland à la côte.

L'île de Portland, comme le sud de la presqu'île de Purbeck, est constituée par des calcaires durs, ce qui explique la position méridionale et l'allure déchiquetée du littoral. Purbeck, dans sa partie ouest, offre la curieuse série des différents stades par lesquels l'île de Wight a probablement passé avant d'être complètement séparée de la grande terre anglaise par l'arrivée du flot océanique dans la vallée du Frome inférieur (Durdle cove, Man O'war cove, Lulworth cove, Mupe rocks). La dorsale crayeuse de Purbeck se prolonge par l'arête centrale de Wight qui se raccordait probablement autrefois aux hautes falaises crayeuses des South Downs. Wight constitue un éperon avancé de roches dures vers le Sud (craie à silex, craie à nodules phosphatés) et Selsey Bill n'est qu'un accident occasionné par la rencontre, en ce point (cas à rapprocher du Dungeness), des courants du flot de montée par le Solent

et du retour par le Spithead. Entre ces promontoires hardis s'enfoncent des anses très régulières, creusées dans des formations tendres, marnes, argiles et grès. Cetté côte du Dorset et du Hant est en pleine évolution : le Chesil Bank rattachant Portland à la côte, Purbeck en voie de devenir une île comme Wight, en sont la preuve manifeste, comme la présence de ces Harbours aux îles boueuses et de ces flèches nombreuses allongées vers l'Est ou vers l'Ouest, suivant la force prédominante du courant: c'est un littoral parvenu déjà à une grande maturité et qui évolue encore; c'est une côte à anses, îles et hâvres : nous l'appellerons le type Hant. Au delà de Selsey Bill, le promontoire crayeux de Culver Cliff de Wight se poursuit par les falaises du Sussex, côte en continuel recul comme celle du Kent. Beachy Head correspond à l'arrivée à la côte des South Downs, comme le South Foreland des North Downs. Entre ces promontoires triangulaires s'étale la côte du Weald en pleine voie de régularisation: les marais du « Old Haven » sont presque asséchés et la pointe triangulaire marécageuse du Dungeness s'accroît tous les ans par les apports continuels des courants ouest-est de la Manche et est-ouest de la mer du Nord qui se rencontrent en ce point : un envahissement de la mer qui recouvrirait cette région la transformerait en réalisant le type Hant. Nous appellerons cette côte plus évoluée le type Weald.

L'île de Wight, au sud du Hant, avec sa forme quadrangulaire dessinant un éperon prononcé vers le Sud, offre un exemple particulièrement saisissant et net de ces relations étroites entre la forme des côtes et les différents facteurs qui interviennent pour les modifier : l'alternance de roches de dureté inégale, l'action des vents dominants, l'action enfin des courants de marée très violents sur toute cette côte méridionale de l'Angleterre.

A 3 heures trois quarts, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 4 heures.

Ph. v. T.

#### BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

### OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 20 AVRIL 1914.

Voyage de Ch. Alluaud et R. Jeannel en Afrique orientale, 1911-1912 : Résultats scientifiques [en cours de publication]. Paris, Albert Schulz; 17 fasc. in-8°. (Présenté par M. Bouvier.)

Étude bathylithologique des côtes de la Méditerranée, d'Antibes à Menton, par M. A. Chevallier. (Annales de l'Institut océanographique, Fondation Albert Ier, Prince de Monaco; t. VII, fasc. 1.) Paris, Masson et Cie, 1914; 1 fasc. in-4°.

Rapport sommaire de la Division de la Commission géologique du Ministère des Mines [du Canada] pour l'année civile 1911. Ottawa, C.-H. Parmelée, 1914; 1 vol. in-8°.

Specola Vaticana. Carta fotografica del Cielo; zona + 55°: n°s 10<sup>bis</sup>, 11, 13, 14, 17, 18, 19, 21, 22, 26. Rome; ro feuilles in-plano.

The spectrum of n Carinæ, by J.-H. Moore and R.-F. Sanford. (Lick Observatory Bulletin; no 252.) Université de Californie; 1 fasc. in-4°.

Le colorazioni crepuscolari del 1913-1914; Nota del Prof. Ignazio Galli. (Extr. des Atti della Pontificia Accademia Romana dei Nuovi Lincei; année LXVII, 3º session du 15 février 1914.) Rome; 1 fasc. in-4º.

Ueber die Beobachtungen zur Polhöhenschwankung, von R. Schumann. (Extr. de Österreichischen Zeitschrift für Vermessungwesen; XII° année, 1914, fasc. 1. Vienne; 1 fasc. in-8°.

Carnegie Institution of Washington. Annual report of the Director of the department of terrestrial magnetism. (Extr. du Year Book, nº 12, année 1913, p. 255-270.) I fasc. in-8°.

An account of a land map of the World, on a new and original projection, invented by B.-J.-S. Cahill. San-Francisco; t fasc. in-8°.

A binary canon, showing residues of powers of 2 por divisors under 1000, and indices to residues, compiled by Allan Cunningham, under the auspices of British Association Committee. Londres, 1900; 1 vol. in-4°.

Spolia Zeylanica, issued from the Colombo Museum, Ceylon, t. IX, part 35. Colomb, H.-C. Cottle, 1914; I vol. in-8°.

Proceedings of the Royal Society of Edinburgh; t. XXXIV, part 1. Edimbourg, 1914; I fasc. in-4°.

The Journal of the Royal Astronomical Society of Canada; t. VIII, no 1. Toronto, 1914; I fasc, in-80.

República O. del Uruguay. Revista del Ministerio de Industrias; ano II, enero 1914, nº 8. Montevideo; 1 fasc. in-8°.

Memoirs of the Department of Agriculture in India; t. VI, nº 4, february 1914: Studies in indian cottons; part 1: The vegetative caracters, by H. Martin Leake and Ram Prasad. Calcutta; I fasc. in-8°.

### ERRATA.

## (Séance du 6 avril 1914.)

Note de M. Coggia, Observation de la comète Kritzinger (1914 a):

Page 1000, 3e et 6e colonnes du premier Tableau, au lieu de

### (Séance du 14 avril 1914.)

Note de M. L.-E. Bertin, Calcul de l'augmentation du chargement ou de la vitesse pouvant être obtenue par l'accroissement de dimensions des navires:

Page 1055, ligne 9, au lieu de rapport  $\beta$ , lire rapport  $\rho$ .

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 27 AVRIL 1914.

PRÉSIDENCE DE M. P. APPELL.

### **MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS**

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

### M. le Président annonce à l'Académie le décès de M. Suess:

J'ai le regret d'annoncer à l'Académie la perte douloureuse qu'elle vient de faire en la personne de M. Suess, l'illustre savant viennois, le doyen de nos Associés étrangers.

M. Suess, par ses beaux travaux originaux, par ses ouvrages didactiques, était le maître incontesté des géologues de notre époque.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — Sur la recherche expérimentale d'un champ électrique solaire. Note de M. H. Deslandres.

La plupart des auteurs ont admis une électrisation ou une ionisation forte des gaz solaires, et en particulier des couches superposées de la chromosphère, ou partie basse de l'atmosphère solaire.

Déjà, en 1893 et 1896, l'étude spectrale des vapeurs chromosphériques m'avait conduit à la conclusion suivante : la lumière de ces vapeurs a une origine électrique, et leur lumière totale peut être rapprochée du phénomène de l'électricité atmosphérique terrestre; les deux atmosphères offrent un mouvement continu des charges électriques dans le sens vertical (').

Or les charges électriques solaires, par leurs mouvements, et en particulier par le mouvement général de rotation, créent un champ magné-

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 117, 1893, p. 716 (Knowledge, novembre 1894); Observations de Véclipse totale du 16 avril 1893 (Gauthier-Villars, mars 1896); Annales du Bureau des Longitudes, t. V, 1897.

tique, et l'on doit considérer dans le Soleil, ainsi d'ailleurs que sur la Terre, à la fois un champ électrique et un champ magnétique.

Ces deux champs expliquent aisément plusieurs faits curieux relatifs au Soleil, tels, par exemple, que la courbure des rayons coronaux polaires et le rétard des perturbations magnétiques terrestres par rapport aux grandes taches solaires, qui en sont vraisemblablement la cause première. Il y a là donc une première vérification de leur existence, mais seulement indirecte et qualitative, et, pendant longtemps, on a pu croire qu'il était impossible d'aller plus loin. Puis, dans ces dernières années, plusieurs découvertes remarquables sur les gaz ionisés, sur l'émission lumineuse dans un champ magnétique ou électrique, ont apporté à l'observateur solaire des moyens d'investigation nouveaux. Il est possible actuellement de reconnaître à distance si un gaz lumineux est soumis à un champ magnétique ou électrique, et même de mesurer l'intensité de ce champ.

La première grande découverte est celle de Zeeman, en 1896, sur l'action du champ magnétique. La raie spectrale simple s'élargit et, si le champ est suffisamment intense, se divise en composantes distinctes polarisées. Lorsque l'observation est transversale ou faite dans la direction perpendiculaire aux lignes de force, les composantes ont une polarisation rectiligne, et les vibrations que leur correspondent sont ou parallèles aux lignes de force, ou perpendiculaires (les dernières étant les plus écartées de la vibration initiale). Avec l'observation longitudinale ou faite dans une direction parallèle aux lignes de force, les composantes offrent la polarisation circulaire, avec des sens différents sur les deux côtés de la raie primitive. De plus, l'écart des composantes est proportionnel à l'intensité du champ magnétique. Tous ces détails sont rappelés pour mieux faire comprendre ce qui va suivre.

La recherche d'un effet Zeeman dans le Soleil a donné des résultats de grande importance. En 1908, Hale reconnaît ainsi un champ magnétique d'intensité notable (3000 gauss environ) dans l'ombre et la pénombre des taches. Les raies spectrales de la tache, qui ont, comme on sait, une largeur plus grande que la normale, observées près du centre de l'astre, sont divisibles en composantes distinctes, qui sont polarisées circulairement et en sens inverse. La direction du champ magnétique fait un angle plutôt petit avec la direction Soleil-Terre. Au bord du Soleil, où l'observation devient transversale, on observe aussi des dédoublements et polarisations qui ne correspondent pas exactement, il est vrai, à l'effet transversal attendu. En même temps on a recherché sur les autres points du Soleil, en dehors des taches,

au bord intérieur et extérieur, des traces de dédoublement et polarisation, mais sans résultat appréciable. D'ailleurs, sur les taches, l'effet Zeeman apparaît seulement avec les raies des couches basses, il est insensible avec les raies des couches élevées de la chromosphère.

En 1911, j'ai abordé la recherche d'un champ magnétique par une voie tout autre, et dans une partie différente de l'astre, dans la couche supérieure de son atmosphère. Depuis 1908, nous relevons journellement à Meudon les formes et les mouvements radiaux de cette couche nouvelle avec un grand spectrohéliographe et un grand enregistreur des vitesses radiales. Ce dernier appareil, réalisé jusqu'ici seulement dans notre observatoire, relève automatiquement par des sections successives sur le Soleil entier les raies principales (K et Ha) du spectre; il donne la vitesse radiale de la vapeur par rapport à la Terre (d'où le nom qui lui a été donné), et aussi, point à noter, la largeur et l'intensité exacte de la raie, variables d'un point à l'autre de l'astre. Or, l'étude des vitesses des protubérances, poursuivie avec l'aide de Burson de 1908 à 1911, donne le résultat suivant : les protubérances sont constituées par un gaz qui s'élève et suivant une trajectoire hélicoïdale; ce qui implique dans la couche supérieure et au-dessus un champ magnétique général, analogue à celui de la Terre et de faible intensité (dans une première approximation, 10-7 gauss en moyenne).

Cette méthode, basée sur le mouvement même du gaz, décèle seulement les champs faibles qui échappent à la méthode de Zeeman.

Les protubérances, d'ailleurs, émanent des lignes noires nouvelles, nommées filaments et alignements, qui ont été reconnues à Meudon depuis 1908, et forment sur le Soleil entier un véritable réseau; même, au bord solaire, le plus souvent, la protubérance prolonge le filament ou l'alignement qui lui correspond. De plus, avec le filament, les raies  $K_3$  du calcium et  $H_{\alpha}$  de l'hydrogène, relevées sur nos épreuves de vitesse, sont nettement plus noires et plus larges que les raies des autres points; et, au centre du Soleil, elles indiquent un mouvement ascensionnel de la vapeur, plus ou moins rapide avec le temps. Pour des raisons développées dans des Mémoires antérieurs, le filament et vraisemblablement aussi l'alignement doivent avoir un signe d'ionisation opposé à celui de la couche supérieure, et le champ électrique, dans son voisinage, doit être notablement plus élevé (¹).

<sup>(1)</sup> Il y a une sorte d'opposition entre les filaments et les taches. Dans les couches basses, la tache noire offre le champ magnétique maximum; dans les couches élevées, le filament noir aurait aussi un maximum, mais un maximum de champ électrique.

L'atmosphère est supposée formée de trois ou quatre couches alternativement posi-

Cependant, en 1913, Hale annonce une mesure du champ magnétique général du Soleil, qui diffère beaucoup de la précédente (¹). Il reconnaît un effet Zeeman très faible avec trois ou quatre raies peu intenses sur la projection de l'axe de rotation solaire et le résultat, présenté d'abord comme douteux, serait confirmé par des recherches ultérieures. Bref le champ à l'équateur serait de 25 gauss et donc beaucoup plus élevé que celui des protubérances. J'ai fait alors remarquer que les deux résultats étaient conciliables, le premier s'appliquant à la couche supérieure, et le second à la couche basse de l'atmosphère. Car avec les couches superposées de l'atmosphère, alternativement positives et négatives, lorsqu'on s'élève le long d'une verticale à partir de la surface, les champs magnétique et électrique doivent varier fortement. Leur intensité, notable dans certaines couches basses, peut être faible dans les couches supérieures, et j'indique une distribution plausible des charges électriques, qui donne toutes les particularités précédentes.

Tels sont à l'heure actuelle les premiers résultats, plus ou moins appuyés sur les faits, qui se rapportent aux champs magnétique et électrique du Soleil. Or une découverte récente de Stark, fort importante; peut assurer un progrès nouveau et fournir des vérifications ou des données très utiles. Stark a reconnu un effet nouveau du champ électrique sur la lumière émise par les rayons canaux; l'effet, analogue à celui de Zeeman mais différent, a été étudié surtout avec l'hydrogène et l'hélium; les raies sont élargies d'abord, puis nettement décomposées. Dans l'observation transversale ou perpendiculaire à la ligne de force électrique, la raie souple primitive est divisée en composantes distinctes qui sont polarisées rectilignement; la différence avec l'effet Zeeman étant que les composantes les plus écartées sont celles de la vibration parallèle et non plus celles de la vibration perpendiculaire. Dans l'observation longitudinale, la raie est aussi divisée en composantes, mais non polarisées (2).

tives et négatives, la charge totale étant légèrement positive. La couche supérieure est négative, les ions négatifs étant les plus nombreux, et elle offre des sentes, qui sont les filaments, par lesquelles pénètre la couche au-dessous qui est positive. Dans ces conditions, les ions positifs s'élèvent sur tous les points de la couche supérieure et surtout sur les filaments, où la vitesse et la densité sont plus grandes.

Voir les Notes: Comptes rendus, t. 152, 1911, p. 1281, 1453 et 1541; t. 153, 1911, p. 10, 221, 242; t. 155, 1912, p. 531, 743 et 1573, et t. 157, 1913, p. 413 et 507.

<sup>(1)</sup> Astrophysical Journal, vol. XXVIII, 1908, p. 315.
(2) Berichten der Berliner Akademie, t. XLVII, 1913, p. 932; Nachrichten der K. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, 20 décembre 1913; Annalen der Physik, vol. XLIII, p. 965 à 1047.

Dans ses premières Notes, Stark a indiqué les applications possibles du nouvel effet à la recherche d'un champ électrique dans le Soleil et en particulier dans le voisinage du bord. Car, au centre du Soleil, comme le champ électrique est probablement vertical, la recherche est difficile, les composantes de l'effet Stark n'étant pas polarisées. Au bord, elles sont polarisées, mais se confondent, au moins près de l'équateur, avec les composantes de l'effet Zeeman, car les champs électriques et magnétiques sont alors perpendiculaires. Les divisions et polarisations peuvent être rattachées aussi bien à une cause électrique qu'à une cause magnétique; mais la comparaison avec les faits observés au centre devra permettre de décider. D'autre part, là où déjà on n'a reconnu aucun effet Zeeman transversal, on peut avancer qu'il n'y a pas non plus un effet Stark. L'étude du Soleil entier a été faite à ce point de vue avec grand soin au mont Wilson, et n'a rien donné en dehors des taches. On peut la reprendre et surtout examiner les parties du Soleil, nouvellement découvertes, qui, jusqu'ici, ont peu attiré l'attention.

Cependant on peut douter de la légitimité d'une extension au Soleil des résultats nouveaux; car, a priori, l'atmosphère solaire ne s'annonce pas comme illuminée par des rayons canaux. La lumière des filaments seule a des caractères qui la rapprochent immédiatement de celle de ces rayons.

Dans le filament l'ionisation, pour des raisons diverses, a été admise positive et les ions positifs sont chassés du Soleil avec une vitesse souvent très grande. Même parfois, sur nos épreuves de vitesse radiale, la raie K<sub>3</sub> ou H<sub>\alpha</sub> du filament est divisée en deux parties, une partie non déviée, qui occupe la place ordinaire au centre, et une partie plus noire et plus large fortement déplacée, en général vers le violet (voir Tome IV des Annales de l'Observatoire; p. 114 et planche 46). Ces propriétés caractéristiques sont justement celles observées par Stark en 1906, avec les rayons canaux du laboratoire.

Les filaments sont parfois le point de départ, la base de protubérances très hautes; or, dans la partie haute des protubérances, d'après la nature de leur spectre, le champ électrique doit être faible. Ce spectre comprend la série diffuse secondaire entière de l'hydrogène, représentée par la formule de Balmer et les nombres entiers successifs (à partir de 3). D'après Stark, les raies sont fortement élargies par le champ électrique, et d'autant plus que le nombre entier ou numéro d'ordre de la raie est plus élevé. Les raies ultraviolettes, qui correspondent aux grands nombres entiers, devraient être élargies; mais, d'après nos épreuves de 1892 à 1894, les raies sont fines; et dans les éclipses, Evershed et Dyson en ont photographie un grand nombre (jusqu'à 27), qui sont également fines.

Par contre, à la base de la protubérance sur le filament, le champ électrique, comme je l'ai admis jusqu'ici pour diverses raisons, peut être notable; et, en effet, la raie  $K_3$  ou  $H_\alpha$  y est plus large que les raies voisines; ce qui peut être dû à un effet Stark. Il reste à vérifier que la raie élargie est divisible en composantes distinctes et polarisées. Actuellement, nous sortons à peine d'une phase de minimum de taches, et les filaments sont rares; il sera bientôt possible de faire la vérification complète.

D'autres points du Soleil sont encore à signaler pour la recherche d'un effet Stark. Dans les facules ou plages faculaires, les raies précédentes sont souvent élargies près du périmètre, ou même au delà dans la partie très peu brillante appelée circumfacule, et surtout dans les filaments minces, à mouvement tourbillonnaire rapide, qui émanent des taches.

Au milieu de la facule, les mêmes raies sont parfois, non plus noires, mais brillantes et extrêmement larges. Si, au bord, on reconnaît avec elles des composantes polarisées, il faudra discuter l'attribution du phénomène à une cause magnétique ou électrique.

Le spectre enregistreur des vitesses est donc fort utile, puisqu'il indique les raies et les points de l'astre qui sont les plus dignes de fixer notre attention; et comme le filament offre des alternatives de calme et de perturbation, il convient de le suivre avec l'appareil et de faire l'essai de polarisation au moment où la raie a la largeur la plus grande et le déplacement le plus fort.

D'après les derniers mémoires de Stark, sous l'influence d'un faible champ électrique, la plupart des raies sont à la fois un peu élargies et un peu déviées vers le rouge. Or les mêmes particularités se retrouvent dans le Soleil, surtout au bord, et il est possible que le phénomène solaire soit rattaché à la même cause, au moins avec les raies des couches basses, soumises à un champ électrique notable.

Le phénomène de Stark peut donc jouer un grand rôle dans le Soleil; mais son étude expérimentale n'est pas encore terminée dans le laboratoire, et il convient d'attendre le résultat de toutes les recherches projetées ou en cours d'exécution (').

<sup>(1)</sup> D'après les derniers Mémoires, les raies violettes H et K du calcium seraient à peine sensibles au champ électrique dans le laboratoire. Ce résultat étonne; car, dans le Soleil, ces raies ont en général la même allure et aussi les mêmes variations et déplacements que celles de l'hydrogène, quoique souvent avec une intensité moindre.

MINÉRALOGIE. — Sur la mobilité des molécules dans un cristal solide.

Note de M. Fred Wallerant.

On explique généralement les transformations polymorphiques et les macles qui se produisent sous l'influence d'actions mécaniques en admettant que, dans un cristal solide, les molécules possèdent une mobilité suffisante pour passer d'une position d'équilibre à une autre position d'équilibre. Cependant, pour certains auteurs, ces changements sont accompagnés d'une modification dans la nature de la molécule. Toute expérience mettant en évidence la mobilité des molécules, outre l'intérêt qu'elle présente en ellemême, vient à l'appui de la première explication.

Voici, à ce sujet, une expérience assez concluante : on fait fondre et cristalliser un grain de nitrate de potasse entre deux lames de verre et l'on chauffe la préparation à une température assez élevée, mais bien inférieure à la température de fusion.

Si l'on comprime un cristal avec la pointe d'un scalpel, on voit, dans la partie comprimée, naître un ou plusieurs cristaux qui s'accroissent aux dépens du cristal primitif; il n'y a d'ailleurs aucune relation d'orientation entre ce dernier et les nouveaux cristaux. Si le cristal comprimé est un petit cristal accolé à un gros cristal, on le voit changer brusquement d'orientation et s'orienter parallèlement au gros.

Il est probable que la compression a écarté les molécules de leur position d'équilibre, et une nouvelle position d'équilibre ne peut être obtenue que par une recristallisation qui peut avoir lieu grâce à la mobilité des molécules. Celles-ci s'orientent à nouveau autour d'une particule cristalline que la pression a amenée dans une orientation quelconque.

Cette expérience m'amène à modifier les conclusions que j'ai données ici sur le polymorphisme du camphre. Je disais qu'à la température ordinaire, certains cristaux s'accroissaient aux dépens des cristaux voisins et j'y voyais les caractères d'une transformation polymorphique. Or, sous l'influence de la pression, tous les cristaux changent d'orientation; si certains passent spontanément d'une orientation à une autre, c'est que probablement les lamelles de verre exercent sur eux une pression qui écarte les molécules de leur position d'équilibre. Le camphre serait donc trimorphe et non quadrimorphe.

### ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Correspondant pour la Section de Minéralogie, en remplacement de M. Rosenbusch, décédé.

Au premier tour de scrutin, le nombre de votants étant 37,

M. F. Becke	obtient	 	 	35	suffrages
M. Maurice Lugeon	<b>»</b>	 	 	. <b>T</b>	suffrage
M. CD. Walcott	))	 	 	· r	.))

M. F. Becke, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est élu Correspondant de l'Académie.

### CORRESPONDANCE.

- M. le Secrétaire Perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :
- 1° M. HANRIOT, P. CARRÉ, A. SEYEWETZ, E. CHARABOT, A. HÉBERT. Principes d'analyse et de synthèse en chimie organique. (Présenté par M. H. Le Chatelier.)
- 2° MARGEL BOLL. Recherches sur l'évolution photochimique des électrolytes. (Présenté par M. Bouty.)

ASTRONOMIE. — Sur un astrolabe à miroirs. Note de M. Henri Chretien, transmise par M. Bassot.

Lorsqu'on emploie l'astrolabe à prisme de MM. Claude et Driencourt, il est absolument nécessaire de ne pas changer la mise au point de la lunette pendant toute la durée des observations des étoiles qui doivent appartenir à une même série; toute modification de cette nature produit des variations du rayon du cercle enveloppe des droites de hauteur, autrement dit, une variation apparente de l'angle du prisme.

Cela tient à ce que les deux faisceaux de rayons lumineux qui forment dans le plan focal les deux images stellaires sont inclinés l'un sur l'autre : soient D, le diamètre de l'objectif; f, la longueur focale; x, la distance qui sépare le plan d'observation du plan focal vrai. L'erreur  $\Delta x$  sur la distance angulaire des deux images d'une même étoile sera

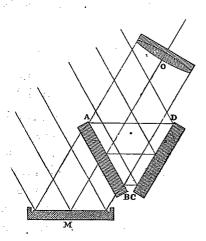
$$\Delta \alpha = k \frac{\mathrm{D}}{f} + \frac{\Delta x}{f},$$

formule où k désigne un coefficient numérique plus petit que 1. Si l'on suppose que les images sont dans le prolongement des rayons qui passent par les centres de gravité des sections faites dans les faisceaux perpendiculairement à l'axe optique, k est égal à 0,4. D'autre part,  $\frac{D}{f}$  est généralement de l'ordre de  $\frac{1}{15}$ ; on a donc numériquement, en secondes d'arc,

$$\Delta \alpha'' = 6000 \frac{\Delta x}{f}$$
.

Si l'on veut faire disparaître cette petite cause d'erreur, il faut trouver une position de l'astrolabe dans laquelle les deux faisceaux soient rigoureusement superposés l'un à l'autre. On est ainsi naturellement conduit à employer une lame à faces parallèles, semi-argentée.

La disposition que j'indique ci dessous offre l'avantage de permettre



la construction d'astrolabes de grand modèle, car les dimensions des miroirs sont réduites au minimum.

L'axe optique de la lunette est incliné de 30° sur la verticale, l'objectif O tourné vers le bas, et permet d'observer par réflexion dans un bain de mercure M le passage d'une étoile vers 60° de hauteur. Un système de deux miroirs AB, CD, maintenus, au moyen d'une cale métallique, inclinés l'un sur l'autre d'un angle de 60°, est disposé entre l'objectif et le bain de mercure, de manière que le plan bissecteur du dièdre soit vertical, l'arête étant horizontale et perpendiculaire à l'axe optique. Ce système est équivalent au prisme de l'astrolabe actuel, mais il fonctionne un peu différemment : on observe parallèlement à l'une des faces du dièdre; un seul des deux faisceaux est réfléchi par le système, où il subit deux réflexions qui le dévient de 120°; en d'autres termes, les deux miroirs AB, CD constituent une fausse équerre optique. Le faisceau qui a été réfléchi par le bain de mercure pénètre dans la lunette après avoir traversé la face AB qui ne porte qu'une semi-argenture. On obtient très facilement aujourd'hui, par projection cathodique d'argent métallique sur le verre, des semi-argentures parfaitement uniformes et dont le pouvoir réflecteur peut être rendu égal au pouvoir transmissif; la perte de lumière par absorption est très faible.

On rencontre évidemment le gros inconvénient inhérent à l'altérabilité des argentures; mais les gros astrolabes de ce genre seraient plutôt des instruments d'observatoires que des instruments de campagne.

Les avantages de la disposition préconisée sont les suivants :

- 1º homocentricité des deux faisceaux lumineux;
- 2º pouvoir de définition augmenté;
- 3º possibilité de construire des astrolabes de grande dimension à des prix abordables;
- 4° suppression des difficultés provenant de la trempe du verre et de ses défauts d'homogénéité.

Les dimensions des miroirs à employer sont à peine supérieures  $\left(\frac{2D}{\sqrt{3}}\right)$  au diamètre de l'objectif; cela n'a pas lieu quand on veut suivre de point en point le fonctionnement du prisme de l'astrolabe actuel; il faut alors des miroirs dont la grande dimension soit égale à  $D\sqrt{3}$ , et qui travaillent sous

une incidence très grande, nécessitant une plus grande perfection de taille. L'inclinaison de l'axe de la lunette n'est pas un inconvénient; néanmoins, pour des applications spéciales, il peut y avoir intérêt à modifier cette inclinaison; il suffit d'intercaler un miroir sous un angle convenable entre l'objectif et son plan focal. La disposition qui consiste à ramener l'axe vertical et le plan focal à peu près au niveau du bain de mercure paraît particulièrement avantageuse.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur certains systèmes d'équations aux dérivées partielles du second ordre à deux variables indépendantes. Note de M. J. CLAIRIN.

Toutes les lettres ayant leur signification ordinaire, représentons par f,  $\varphi$ ,  $\varpi$  trois fonctions de x, y, z, p, q; l'équation

$$(1) df - \varpi d\varphi = 0$$

se décompose en

(2) 
$$\begin{cases} \left(\frac{\partial f}{\partial p} - \varpi \frac{\partial \varphi}{\partial p}\right) r + \left(\frac{\partial f}{\partial q} - \varpi \frac{\partial \varphi}{\partial q}\right) s + \frac{\partial f}{\partial x} + p \frac{\partial f}{\partial z} - \varpi \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} + p \frac{\partial \varphi}{\partial z}\right) = 0, \\ \left(\frac{\partial f}{\partial p} - \varpi \frac{\partial \varphi}{\partial p}\right) s + \left(\frac{\partial f}{\partial q} - \varpi \frac{\partial \varphi}{\partial q}\right) t + \frac{\partial f}{\partial y} + q \frac{\partial f}{\partial z} - \varpi \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y} + q \frac{\partial \varphi}{\partial z}\right) = 0; \end{cases}$$

il est naturel de rechercher si, réciproquement, un système

(3) 
$$\begin{cases} r + \lambda(x, y, z, p, q)s + \mu(x, y, z, p, q) = 0, \\ s + \lambda(x, y, z, p, q)t + \theta(x, y, z, p, q) = 0 \end{cases}$$

peut toujours, quelles que soient les fonctions  $\lambda, \, \mu, \, \theta, \,$  être mis sous la forme précédente.

En exprimant l'identité des systèmes (2) et (3), il vient trois équations entre  $\lambda$ ,  $\mu$ ,  $\theta$ , f,  $\varphi$ ,  $\varpi$ ; cette dernière fonction s'élimine immédiatement et il reste deux équations aux dérivées partielles du premier ordre pour déterminer f et  $\varphi$ . Les théorèmes généraux de Cauchy ne s'appliquent pas à ces équations, mais un raisonnement presque identique à celui que j'ai indiqué (') dans l'étude d'un système analogue permet d'établir l'existence de deux intégrales f et  $\varphi$  des équations obtenues; le système (3) est donc toujours équivalent à une équation telle que (1).

Considérons spécialement le cas où les équations (3) sont en involution; pour que cette circonstance se présente il faut et il suffit que f,  $\phi$ ,  $\varpi$  satisfassent aux conditions

(4) 
$$[f, \varphi] = 0, \quad [f, \varpi] - \varpi [\varphi, \varpi] = 0.$$

Ces résultats nous fournissent une méthode pour former tous les systèmes

<sup>(1)</sup> Annales de l'École Normale supérieure, 3e série, t. XXX, 1913, p. 185 et suivantes.

d'équations (3) en involution; le problème revient à la recherche de tous les systèmes de trois fonctions de x, y, z, p, q liées par les relations (4). En vertu de la première de ces conditions f et  $\varphi$  peuvent être remplacées par p et q au moyen d'une transformation de contact; la seconde condition (4) s'écrit alors

$$\frac{\partial \overline{w}}{\partial x} - \overline{w} \frac{\partial \overline{w}}{\partial y} + (p - q \overline{w}) \frac{\partial \overline{w}}{\partial z} = 0,$$

d'où, après intégration,

(5) 
$$F(\varpi, p, q, y + \varpi x, z - px - qy) = 0,$$

F désignant une fonction arbitraire.

Les systèmes cherchés dérivent donc par des transformations de contact des systèmes

(6) 
$$r - \varpi(x, y, z, p, q) s = 0, \quad s - \varpi(x, y, z, p, q) t = 0,$$

où w représente une fonction définie par une égalité de la forme (5).

Les systèmes (6) ont été signalés et étudiés par M. Goursat (1): tout ce qui précède doit aussi être rapproché des résultats que j'ai énoncés dans une Note (2) déjà un peu ancienne consacrée à la définition d'une classe de transformations applicables à des systèmes d'équations aux dérivées partielles du second ordre et de ceux que M. Gau (3) a récemment indiqués.

Signalons seulement qu'en appelant  $\psi$  une fonction quelconque de x, y, z, p, q telle que  $f, \varphi, \varpi, \psi$  soient indépendantes, on peut écrire les équations

$$\begin{aligned} x' &= \varphi(x, y, z, p, q), & y' &= \psi(x, y, z, p, q), & z' &= f(x, y, z, p, q), \\ p' &= \varpi(x, y, z, p, q), & q' &= 0 \end{aligned}$$

qui établissent une correspondance entre les éléments (x, y, z, p, q) et certains éléments (x', y', z', p', q') et remplacent le système (2) par une équation aux dérivées partielles du premier ordre.

<sup>(1)</sup> Leçons sur les équations aux dérivées partielles du second ordre, t. II, p. 62 et suivantes.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 9 avril 1906.

<sup>(3)</sup> Ce Volume, p. 676.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Nouvelles évaluations de distances dans l'espace fonctionnel. Note de M. W. Blaschke (1), présentée par M. Émile Picard.

Le but de la Note présente est la résolution du problème suivant :

Déterminer la fonction  $\varphi(x)$  convexe positive et normée, c'est-à-dire satisfaisant à la condition

$$\int_0^1 \varphi(x)^2 dx = 1,$$

de sorte que la valeur de l'intégrale

$$\int_0^1 \varphi(x) \, \psi(x) \, dx$$

soit aussi petite que possible. La fonction  $\psi(x)$  est supposée continue, du reste arbitrairement donnée.

Nous ramènerons ce problème à un problème de minima élémentaire en démontrant la proposition suivante :

La fonction  $\varphi(x)$ , qui fournit le minimum, appartient toujours au système des fonctions

$$\hat{\varphi}(x, t) \begin{cases} = \sqrt{3} \frac{x}{t}, & \text{pour } x \leq t, \\ = \sqrt{3} \frac{1-x}{1-t}, & \text{pour } x \geq t. \end{cases}$$

Chacune de ces fonctions continues, normées, spéciales correspond à une valeur fixe de  $t(o \le t \le 1)$ , et la courbe

$$y = \hat{\varphi}(x, t)$$

est composée de deux parties rectilignes.

La démonstration se fait par une représentation des fonctions convexes positives au moyen des intégrales, que je trouvai en m'appuyant sur une communication verbale de M. G. Pick. C'est qu'on peut représenter chaque

<sup>(1)</sup> Cf. Ph. Frank et G. Pick, Comptes rendus, t. 158, 1914, p. 104.

fonction convexe et positive par combinaison linéaire des  $\hat{\varphi}$ , comme il suit :

$$\varphi(x) = \int_0^1 \widehat{\varphi}(x,t) d\Phi(t).$$

 $\Phi(t)$  doit être non décroissante, mais peut être discontinue, et l'intégration est entendue au sens de Stieltjes.  $\varphi(x)$  étant donné, on trouve pour  $\Phi(t)$ :

$$\begin{split} \Phi(t) = & -\frac{1}{\sqrt{3}} \int_{\frac{1}{2}}^{t} t(\mathbf{1} - t) \, d\, \varphi'(t), \qquad \text{pour } \mathbf{0} < t < \mathbf{1}, \\ \Phi(\mathbf{0}) = & \lim_{t = 0} \int_{\frac{1}{2}}^{t} t(\mathbf{1} - t) \, d\, \varphi'(t) - \frac{\varphi(\mathbf{0})}{\sqrt{3}}, \qquad \Phi(\mathbf{1}) = \lim_{t = 1} \int_{\frac{1}{2}}^{t} t(\mathbf{1} - t) \, d\, \varphi'(t) + \frac{\varphi(\mathbf{1})}{\sqrt{3}}, \end{split}$$

l'intégration étant entendue encore au sens de Stieltjes. Il suffit de prendre ici pour  $\varphi'(x)$  la dérivée à gauche de la fonction convexe  $\varphi(x)$ .

En représentant les fonctions comme points de l'espace fonctionnel, on peut énoncer ledit résultat comme il suit : L'ensemble des points représentant les fonctions positives convexes normées  $\varphi(x)$  se trouve sur la sphère

$$\int_0^1 \varphi(x)^2 dx = 1,$$

et n'est autre chose que le plus petit domaine convexe sphérique contenant la courbe, qui représente le système des fonctions  $\hat{\varphi}$ . A ce point de vue, la proposition à prouver est déjà fort plausible. Nous la démontrons rigoureusement comme il suit :

On a

$$I = \int_0^1 \varphi(x)^2 dx = \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \widehat{\varphi}(x,s) \, \widehat{\varphi}(x,t) \, d\Phi(s) \, d\Phi(t) \, dx.$$

Si l'on exécute d'abord l'intégration relative à x, et si l'on prend en considération la relation

$$\int_0^1 \widehat{\varphi}(x,s) \, \widehat{\varphi}(x,t) \, dx \leq 1,$$

qui a lieu, d'après M. H.-A. Schwarz, en vertu de la normalisation des fonctions  $\hat{\phi}$ , il s'ensuit

$$\left\{\int_0^{\infty}d\Phi(t)\right\}^2 \geq 1,$$

ou bien

$$\int_0^1 d\Phi(t) \geq 1,$$

l'intégrale étant positive.

Soit  $t_0$  la valeur de t, qui rend la fonction

$$\int_0^1 \widehat{\varphi}(x,t) \, \psi(x) \, dx$$

aussi petite que possible. De sorte qu'on a

$$\int_0^1 \widehat{\varphi}(x,t) \, \psi(x) \, dx \stackrel{\geq}{=} \int_0^1 \widehat{\varphi}(x,t_0) \, \psi(x) \, dx.$$

Alors on a

$$\int_0^1 \varphi(x) \psi(x) dx = \int_0^1 \int_0^1 \widehat{\varphi}(x, t) \psi(x) d\Phi(t) dx$$

$$= \int_0^1 d\Phi(t) \int_0^1 \widehat{\varphi}(x, t) \psi(x) dx \ge \int_0^1 d\Phi(t) \int_0^1 \widehat{\varphi}(x, t_0) \psi(x) dx.$$

Nous obtenons donc, en vertu de l'inégalité antérieure, le résultat désiré

$$\int_0^1 \varphi(x) \, \psi(x) \, dx \geq \int_0^1 \widehat{\varphi}(x, t_0) \, \psi(x) \, dx.$$

Il y a diverses applications de ce théorème. Par exemple, on peut l'appliquer à la démonstration des propositions indiquées par MM. Frank et Pick dans la Note citée plus haut, ou à la détermination des minima des coefficients du développement trigonométrique d'une fonction positive, convexe et normée. Des réflexions analogues à celles exposées résolvent le problème plus général : « Déterminer une fonction positive convexe satisfaisant à la relation

$$\int_0^1 \varphi(x)^2 k(x) \, dx = 1 \qquad [k(x) > 0],$$

de sorte que l'intégrale

$$\int_0^1 \varphi(x) \, \psi(x) \, k(x) \, dx$$

soit aussi petite que possible. »

L'arc de courbe des  $\widehat{\phi}$  dans l'espace fonctionnel a la longueur totale  $\pi$  et la courbure première constante égale à 2 (¹).

<sup>(1)</sup> Cf. G. Kowalewski, Comptes rendus, t. 151, 1910, p. 1381.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Formule d'interpolation pour la dérivée d'un polynome trigonométrique. Note de M. MARCEL RIESZ, présentée par M. Émile Picard.

1º I. Considérons un polynome trigonométrique d'ordre n au plus

$$F(\varphi) = a_n \cos n\varphi + b_n \sin n\varphi + \ldots + a_1 \cos \varphi + b_1 \sin \varphi + a_0;$$

posons

$$\varphi_1 = \frac{1}{2n}\pi, \qquad \varphi_2 = \frac{3}{2n}\pi, \qquad \dots, \qquad \varphi_2 = \frac{2r-1}{2n}\pi, \qquad \dots, \qquad \varphi_{2n} = \frac{4n-1}{2n}\pi.$$

On a alors

(1) 
$$F'(\varphi) = \frac{1}{2n} \sum_{r=1}^{2n} F(\varphi + \varphi_5) \frac{(-\tau)^{r+1}}{2\sin^2 \frac{\varphi_r}{2}}.$$

2° Cette formule conduit immédiatement au beau théorème suivant, dû à M. Serge Bernstein:

Étant donné un polynome trigonométrique d'ordre n au plus tel que

$$|F(\varphi)| \leq M$$

pour toutes les valeurs de  $\varphi$ , on a pour toutes ces valeurs

$$\mathbf{F}'(\varphi) \leq \mathbf{M} \, n$$

le signe d'égalité étant exclu dans la dernière formule, sauf dans le cas où  $F(\varphi)$  est de la forme  $F(\varphi) = M \sin n(\varphi - \omega) = M \cos n \left(\varphi - \frac{\pi}{2n} - \omega\right)$  (1).

En effet, posons en particulier au lieu de F

on aura évidemment

$$G(\theta) = \sin n(\theta - \varphi);$$
  
 $G'(\varphi) = n.$ 

<sup>(1)</sup> En réalité, M. Bernstein ne démontre la relation (2) que dans le cas où le polynome ne contient que des cosinus ou des sinus. Il en déduit pour le cas général  $|F'(\varphi)| < 2Mn$ . Cependant, M. Fejér, dans un travail où il donne une application très importante du théorème de M. Bernstein, avait déjà observé que le résultat de M. Bernstein concernant un polynome de sinus conduisait facilement à l'inégalité (2) aussi dans le cas général [Ueber konjugierte trigonometrische Reihen (Journal de Crelle, t. 144, p. 50)].

En substituant d'autre part  $G(\theta)$  dans la formule (1) et en observant que pour les valeurs  $\phi + \phi_r$  cette fonction est égale à  $\pm$  1 avec des signes alternés, on obtient

$$\frac{1}{2\pi} \sum_{r=1}^{2n} \frac{1}{\sin^2 \frac{\varphi_r}{2}} = n.$$

Cette relation montre que les inégalités  $|F'(\varphi + \varphi_r)| \le M$  étant satisfaites pour une valeur particulière de  $\varphi$ , on a  $|F'(\varphi)| < Mn$ , sauf dans le cas où  $F(\varphi + \varphi_r) = \pm M$  avec des signes alternés lorsque r varie de 1 à 2n, le signe d'inégalité devant être remplacé par celui de l'égalité dans ce dernier cas. Si l'on suppose en outre que  $|F(\theta)| \le M$  pour toutes les valeurs de  $\theta$ , les relations  $F(\varphi + \varphi_r) = \pm M$  (avec des signes alternés) entraînent évidemment que  $F(\theta) = \pm M \sin n(\theta - \varphi)$ .

3º Le résultat ci-dessus établissant une relation entre l'ordre de grandeur des valeurs  $F(\phi + \phi_r)$  et  $F'(\phi)$  est manifestement, sous un certain rapport, plus précis que le théorème de M. Bernstein. En le combinant avec la méthode que M. Fejér applique dans son travail cité, nous obtenons le théorème suivant, analogue à un théorème de M. Fejér (Th. V, loc. cit.):

II. Supposons que la fonction représentée par la série entière  $\sum a_n z^n$  à l'intérieur de la circonférence |z|=1 soit continue sur cette circonférence. Supposons de plus que, par exemple, la partie réelle de la série converge uniformément dans toutes les racines de l'unité. Alors sa partie imaginaire convergera aussi uniformément pour toutes ces valeurs.

En combinant d'autre part notre théorème I et la méthode de M. Fejér avec un théorème bien connu de M. G. Cantor sur les coefficients d'une série trigonométrique convergeant dans un intervalle et un théorème bien connu de M. Tauber, on arrive à la généralisation suivante du théorème cité de M. Fejér:

III. Supposons que la fonction représentée par la série entière  $\sum a_n z^n$  à l'intérieur de la circonférence |z|=1 soit continue sur un arc de cette circonférence et que, par exemple, la partie réelle de la série converge uniformément sur tout arc intérieur à cet arc. Alors la partie imaginaire aura la même propriété.

4º Je n'insisterai pas davantage sur les applications de la formule d'interpolation, je préfère ajouter quelques mots sur la vérification de cette formule. Elle se déduit

immédiatement des identités suivantes :

$$\frac{1}{2n}\sum_{r=1}^{2n}\frac{(-1)^{r+1}\sin m\,\varphi_r}{2\sin^2\frac{\varphi_r}{2}}=m,\quad \frac{1}{2n}\sum_{r=1}^{2n}\frac{(-1)^{r+1}\cos m\,\varphi_r}{2\sin^2\frac{\varphi_r}{2}}=0\qquad (m\leq n)$$

qu'on vérifie facilement en appliquant la formule d'interpolation de Lagrange à la fonction  $\frac{x^{n-m}}{x^{2n}+1}$ , en la dérivant par rapport à x et en y posant x=1. D'ailleurs, la seconde identité est évidente, les termes s'y détruisent deux à deux.

On a encore la formule suivante :

$$F(\varphi) = a_n \cos n \varphi + \frac{\cos n \varphi}{2n} \sum_{r=1}^{2n} F(\varphi_r) (-1)^{r+1} \cot \frac{\varphi_r - \varphi}{2}.$$

En dérivant cette dernière formule pour  $\varphi = 0$ , on obtient par l'introduction d'une nouvelle variable notre formule (1).

De mon côté, je fus amené à la formule (1) par les considérations suivantes : on a la relation évidente 2  $\pi$ 

(3) 
$$F'(\varphi) = \frac{1}{\pi} \int_0^{2n} F(\varphi + \theta) \left( \sum_{k=0}^n k \sin k\theta \right) d\theta;$$

d'autre part, on vérifie facilement les identités

$$\sum_{r=1}^{2n} \sin k \, \varphi_r \cos m \, \varphi_r = 0 \qquad (k \le n, \, m \le n); \qquad \sum_{r=1}^{2n} \sin k \varphi_r \sin m \, \varphi_r = 0$$

$$(k \le n, \, m \le n, \, k \ne m);$$

$$\sum_{r=1}^{2n} \sin^2 m \, \varphi_r = n \qquad (m \le n-1); \qquad \sum_{r=1}^{2n} \sin^2 n \, \varphi_r = 2n.$$

Ces identités montrent qu'en essayant de remplacer l'intégrale (3) par une valeur moyenne, on doit remplacer la fonction  $\sum_{k=1}^{n} k \sin k\theta$  par les valeurs

$$n \sin n \varphi_r + 2 \sum_{k=1}^{n=1} k \sin k \varphi_r = \frac{(-1)^{r+1}}{2 \sin^2 \frac{\varphi^r}{2}}.$$

Pour les dérivées d'ordre supérieur, on obtient des formules analogues quoique moins simples. Pour les dérivées d'ordre pair, on introduira les valeurs  $\psi_r = \frac{r\pi}{n}$  au lieu des valeurs  $\varphi_r$ .

CINÉMATIQUE. — Sur les surfaces susceptibles d'être engendrées de plusieurs façons différentes par le déplacement d'une courbe invariable. Note de M. Bertrand Gambier.

1. Soit une surface S susceptible d'être engendrée par le déplacement d'une courbe invariable C: au cours de ce mouvement, les divers points  $M_4, M_2, \ldots$  de cette courbe C décrivent des trajectoires tracées sur S, soit  $T_4, T_2, \ldots$ 

Si la surface S est susceptible d'être engendrée d'une façon différente par le déplacement d'une nouvelle courbe invariable C', nous définirons les trajectoires analogues  $T'_{i}$ ,  $T'_{2}$ , ... relatives aux divers points  $M'_{i}$ ,  $M'_{2}$ , ... de C'.

Pour une surface de translation, les courbes T coıncident avec les courbes C', les courbes T' avec les courbes C et il est facile de voir que réciproquement cette double coıncidence caractérise les surfaces de translation.

Mais il peut arriver qu'une seule de ces deux coıncidences se réalise, c'est-à-dire que les courbes T, par exemple, soient égales entre elles. Il y a donc lieu d'étudier tous les mouvements à un paramètre au cours desquels une ou plusieurs courbes C fixées au trièdre mobile donnent lieu à des trajectoires égales: chacune de ces courbes C engendre dans le mouvement correspondant une surface S sur laquelle on peut tracer deux familles de courbes égales (dans chaque famille). J'en donne un exemple fort simple.

2. Deux cylindres de révolution A et B de rayon R et r respectivement sont tangents le long d'une génératrice : faisons rouler sans glisser A sur B : tous les points d'un cylindre A, de rayon R, coaxial à A et invariablement lié à A, décrivent des épi- ou hypocycloïdes, raccourcies ou allongées suivant le cas, toutes égales entre elles. Je trace sur le cylindre A, une courbe C arbitraire : elle engendre dans le roulement une surface S de l'espèce indiquée. On obtient ainsi une infinité de surfaces dépendant d'une fonction arbitraire d'une variable et des rapports numériques  $\frac{r}{R}$ ,  $\frac{R_1}{R}$ .

Si  $\frac{r}{R}$  est commensurable, le mouvement est algébrique et l'on peut obtenir une infinité de surfaces S algébriques ou unicursales.

3. Ces surfaces possèdent un second mode de génération de même nature qui nous permet de tracer sur chacune une nouvelle famille de courbes cylindriques C' égales, les trajectoires étant les mêmes que précédemment.

Supposons en effet les axes des cylindres verticaux : les divers points de la section de  $A_i$  par le plan horizontal décrivent des courbes t égales entre elles et égales aux courbes T. Nous reconstituons la surface S en imprimant à chacune des courbes t une translation verticale, puis une rotation autour de l'axe de B, la translation et la rotation étant liées par une relation convenablement choisie. Or nous savons qu'il existe un second mouvement épiou hypocycloïdal engendrant les mêmes courbes t: le cylindre fixe B' de ce nouveau mouvement a même axe que B: on fait rouler sur B' un cylindre A' auquel est lié invariablement un cylindre  $A'_i$  de même axe : la surface S sera engendrée par le déplacement d'une courbe C' tracée sur  $A'_i$ .

4. On doit à M. Kœnigs l'importante notion des mouvements doublement décomposables. Chacune des deux générations précédentes conduit à un tel mouvement, obtenu par un mécanisme très simple. Les surfaces de notre exemple possèdent donc la propriété curieuse de pouvoir être engendrées de deux façons différentes dans un mouvement doublement décomposable.

Imaginons en effet les cylindres A et B réalisés matériellement sous la forme d'étuis cylindriques creux, de rayon externe R et r respectivement et d'épaisseur négligeable; les axes sont invariablement liés l'un à l'autre, chaque étui ne pouvant que tourner autour de son axe, les surfaces externes roulant sans glisser l'une sur l'autre; soit maintenant un nouvel assemblage a, b identique au précédent et possédant les mêmes liaisons. On pourra engager le cylindre a dans A, en munissant a d'une saillie glissant dans une rainure tracée arbitrairement sur A: le mouvement relatif de a et A dépendra d'un paramètre, il est guidé par la rainure et la saillie que nous avons définies. Dans ces conditions, A et B restant immobiles, en engageant a dans A, la translation de a se transmet intégralement à b, la rotation de a se transmet (dans un certain rapport) à b, de sorte que le mouvement relatif de b et B se trouve parfaitement défini comme consémouvement relatif de b et B se trouve parfaitement défini comme consé

quence du mouvement relatif de a et A. Il est facile de modifier ces relations toutes théoriques pour réaliser physiquement ce mécanisme. Ce système de quatre corps que je représente schématiquement par

constitue un assemblage tel que la position relative de chaque corps par rapport à l'un ou l'autre des deux corps contigus dépend d'un paramètre, les deux paramètres mis en jeu étant indépendants. On peut, par exemple, laisser a fixe par rapport à A, auquel cas b est fixe par rapport à B et l'ensemble A, a pourra rouler d'un bloc, sans glisser, sur l'ensemble B, b, ou bien on pourra, comme plus haut, laisser A et B fixes, et engager respectivement a dans A, b dans B. Un point invariablement lié à a décrit dans son mouvement relatif par rapport à B les surfaces B décrites au paragraphe B: la trajectoire relative de ce point par rapport à B est une courbe B.

Dans ce mécanisme, les deux mouvements relatifs mutuels de a et B, les deux mouvements relatifs mutuels de A et b sont de même espèce. Les quatre séries de surfaces obtenues en étudiant le mouvement relatif d'un point fixé dans l'un des corps par rapport au corps opposé sont de même définition.

Nos surfaces S peuvent être engendrées d'une seconde façon semblable : on construit le même mécanisme relatif à A' et B', on n'obtient que trois familles de courbes égales sur chaque surface S et non quatre, en raison de ce fait que l'une des familles est commune aux deux modes de génération.

5. Le résultat le plus simple correspond à r=2R, les cylindres A et B étant tangents intérieurement; si même  $R_1=R$ , on retrouve les conoïdes droits. Si r=2R mais  $R_1\neq R$ , la surface la plus simple dérive d'une ellipse C tracée sur  $A_1$ : c'est une surface unicursale du sixième degré, définie par les formules suivantes, où  $\varphi$  et  $\varphi_1$  sont deux paramètres arbitraires, l et l' deux longueurs constantes:

$$\begin{cases} x = R\cos\varphi + R_1\cos\varphi_1, \\ y = R\sin\varphi + R_1\sin\varphi_1, \\ z = l\sin(\varphi + \varphi_1) + l'\cos(\varphi + \varphi_1). \end{cases}$$

Les trois séries de courbes égales sont définies par  $\phi + \phi_1 = \text{const.}$ ,  $\phi = \text{const.}$ ; toutes sont des ellipses.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — Sur le mouvement à trois dimensions des milieux visqueux indéfinis. Note de M. Louis Roy, présentée par M. Boussinesq.

En nous limitant au cas où la fonction  $\varphi$  ne dépend que d'une seule coordonnée x, nous avons antérieurement formé et étudié l'intégrale relative à un milieu indéfini de l'équation

(1) 
$$\Lambda \frac{\partial \Delta \varphi}{\partial t} + a^2 \Delta \varphi - \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = 0,$$

dont dépend le mouvement des milieux visqueux peu déformés (¹). Si l'on se borne au cas où les fonctions d'état initial sont du même type que celles considérées en notre Note du 21 avril 1913, on peut, en s'appuyant sur une remarque récente de M. Duhem (²), passer aisément au cas où la fonction  $\varphi$  dépend de trois coordonnées x, y, z.

Proposons-nous donc d'intégrer l'équation (1) jointes aux conditions initiales:

Pour 
$$t = 0$$
,
$$\varphi = \frac{1}{(\sqrt{\pi \epsilon})^3} \underbrace{\int \int \int_{-\infty}^{\infty} f(\xi, \eta, \zeta) e^{-\frac{r^2}{\epsilon}} d\xi d\eta d\zeta},$$

$$\frac{d\varphi}{\partial t} = \frac{1}{(\sqrt{\pi \epsilon})^3} \underbrace{\int \int \int_{-\infty}^{\infty} g(\xi, \eta, \zeta) e^{-\frac{r^2}{\epsilon}} d\xi d\eta d\zeta},$$
avec
$$r = \sqrt{(x - \xi_f^2 + (y - \eta)^2 + (z - \zeta)^2},$$

f(x, y, z) et g(x, y, z) désignant deux fonctions arbitraires et  $\varepsilon$  un paramètre positif; on sait qu'on peut toujours choisir celui-ci assez petit pour que les fonctions d'état initial différent aussi peu qu'on veut des fonctions arbitraires f(x, y, z) et g(x, y, z).

Si nous posons

$$dq = f(\xi, \eta, \zeta) d\xi d\eta d\zeta, \qquad dq' = g(\xi, \eta, \zeta) d\xi d\eta d\zeta,$$

<sup>(1)</sup> L. Roy, Comptes rendus, t. 156, 21 avril 1913, p. 1219; 28 avril 1913, p. 1309; 2 juin 1913, p. 1665.

<sup>(2)</sup> P. Duhem, Remarque élémentaire sur le problème des ondes sphériques (Comptes rendus, t. 156, 9 juin 1913, p. 1727).

nous sommes tout d'abord ramenés à former une fonction infiniment petite  $\phi_i$  satisfaisant à l'équation (1) et aux conditions initiales :

Pour t = 0,

$$\varphi_1 = \frac{dq}{(\sqrt{\pi\varepsilon})^3} e^{-\frac{r^2}{\varepsilon}}, \qquad \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} = \frac{df'}{(\sqrt{\pi\varepsilon})^3} e^{-\frac{r^2}{\varepsilon}}.$$

Cette fonction obtenue, la fonction  $\varphi$  s'en déduira en intégrant la fonction  $\varphi$ , dans tout l'espace.

Mais, comme les dernières conditions initiales ne dépendent plus que de r, la fonction  $\varphi_1$  est elle-même une certaine fonction  $\varphi_1(r, t)$ ; de sorte qu'en posant  $\psi = r\varphi_1$ , l'équation (1) devient, d'après la remarque de M. Duhem,

avec, pour 
$$t = 0$$
,
$$\Lambda \frac{\partial^3 \psi}{\partial r^2 \partial t} + a^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} - \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0,$$

$$\psi = \frac{dq}{(\sqrt{\pi \varepsilon})^3} r e^{-\frac{r^2}{\varepsilon}}, \qquad \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{dq'}{(\sqrt{\pi \varepsilon})^3} r e^{-\frac{r^2}{\varepsilon}},$$

et nous sommes ainsi ramenés à un problème à une dimension.

Or, ces dernières fonctions d'état initial sont telles qu'on peut facilement effectuer l'une des deux intégrations auxquelles conduit la formule de Fourier et, en posant encore

$$au \lambda = \frac{\Lambda}{2 a^2}, \qquad au = \frac{t}{\lambda}, \qquad heta = au + \frac{\varepsilon}{4 a^2 \lambda^2},$$

on obtient

$$(2) \ \ 2\pi^{2}a^{2}\lambda\psi(r,t) = \frac{dq}{\lambda}\int_{0}^{\infty}e^{-\theta\alpha^{2}}\alpha\left(\alpha\frac{\sin\alpha\tau\sqrt{\alpha^{2}-1}}{\sqrt{\alpha^{2}-1}} + \cos\alpha\tau\sqrt{\alpha^{2}-1}\right)\sin\frac{\alpha r}{\alpha\lambda}d\alpha$$

$$+dq'\int_{0}^{\infty}e^{-\theta\alpha^{2}}\frac{\sin\alpha\tau\sqrt{\alpha^{2}-1}}{\sqrt{\alpha^{2}-1}}\sin\frac{\alpha r}{\alpha\lambda}d\alpha.$$

Ces deux dernières intégrales se rattachent très simplement aux intégrales

$$\lambda \mathcal{F}(y,\tau) = \int_0^\infty e^{-\theta \alpha} \left( \alpha \frac{\sinh \alpha \tau \sqrt{\alpha^2 - 1}}{\sqrt{\alpha^2 - 1}} + \cosh \alpha \tau \sqrt{\alpha^2 - 1} \right) \cos \alpha y \, d\alpha,$$

$$\mathcal{G}(y,\tau) = \int_0^\infty e^{-\theta \alpha^2} \frac{\sinh \alpha \tau \sqrt{\alpha^2 - 1}}{\alpha \sqrt{\alpha^2 - 1}} \cos \alpha y \, d\alpha,$$

que nous avons considérées dans notre Note du 21 avril 1913, car on reconnaît immédiatement que l'égalité (2) devient, en vertu des précé-

1160

dentes,

$$\psi(r,t) = -\frac{1}{2\pi^2 a} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \hat{\mathcal{F}} \left( \frac{r}{a\lambda}, \frac{t}{\lambda} \right) dq + \frac{\partial}{\partial r} \mathcal{G} \left( \frac{r}{a\lambda}, \frac{t}{\lambda} \right) dq' \right].$$

L'intégrale du problème est, par suite,

(3) 
$$\varphi(x, y, z, t) = -\frac{\tau}{2\pi^{2}a} \overline{\int \!\! \int \!\! \int_{-\infty}^{\infty} \! \left[ f(\xi, \eta, \zeta) \frac{\partial}{\partial r} \Im\left(\frac{r}{a\lambda}, \frac{t}{\lambda}\right) + g(\xi, \eta, \zeta) \frac{\partial}{\partial r} \Im\left(\frac{r}{a\lambda}, \frac{t}{\lambda}\right) \frac{d\xi \, d\eta \, d\zeta}{r} \right]}.$$

Son développement en série se déduit de ceux obtenus pour les fonctions  $\mathfrak F$  et  $\mathcal G$  au moyen de la fonction

$$\mathrm{I}_n(r, heta) = rac{\partial^{3n}}{\partial heta^n \, \partial r^{2n}} \Biggl(rac{e^{ heta - rac{r^2}{4 \, n^2 \lambda^2 \, 0}}}{\sqrt{ heta}}\Biggr),$$

et il vient ainsi

$$\begin{split} \varphi(x,y,z,t) &= -\frac{e^{-\theta}}{4\sqrt{\pi^3}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(at)^{2n}}{2\,n!} \overline{\int\!\!\int\!\!\int}_{-\infty}^{\infty} \left[ \left( -\frac{at}{2\,n+1} \,\frac{\partial^3 \operatorname{I}_n}{\partial r^3} + \frac{1}{a\lambda} \,\frac{\partial \operatorname{I}_n}{\partial r} \right) \! f(\xi,\eta,\zeta) \right. \\ &\qquad \qquad + \frac{t}{(2\,n+1)\,a\lambda} \,\frac{\partial \operatorname{I}_n}{\partial r} \, g(\xi,\eta,\zeta) \left] \frac{d\xi\,d\eta\,d\zeta}{r}. \end{split}$$

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — Sur l'application de la méthode de Ritz à certains problèmes de Physique mathématique et en particulier aux marées. Note de M. F. Jager, présentée par M. Émile Picard.

Dans l'application de la méthode de Ritz, il faut établir les deux propositions suivantes :

1° Les fonctions approchées convergent uniformément (ou tout au moins en moyenne) vers une fonction bien déterminée.

2º La fonction ainsi obtenue satisfait bien à l'équation proposé e.

En supposant démontrée la première de ces propositions, on peut, comme l'a fait Ritz, obtenir la seconde en se servant d'un lemme de M. Hilbert. Mais ce raisonnement suppose que la fonction de Green  $G(x,y;\xi,\eta)$ , relative à l'équation proposée, est symétrique en  $(x,y;\xi,\eta)$ .

Quelle que soit la nature de la fonction de Green et même pour des équations d'ordre supérieur au second, on peut obtenir le même résultat

par une méthode différente, qui a été utilisée par M. Fubini dans des questions analogues. J'en fais ici l'application au problème des marées tel que je l'ai résolu dans une Note précédente par la méthode de Fredholm.

M. Poincaré a montré comment on pouvait ramener le problème des marées à la recherche du minimum d'une certaine intégrale J, en séparant la partie réelle  $u_1$  de la fonction inconnue u(x, y) de sa partie imaginaire  $u_2$ .

Après avoir établi sous certaines conditions la convergence en moyenne des fonctions approchées  $u_{1,m}$  et  $u_{2,m}$  vers des fonctions  $U_1$  et  $U_2$ , on peut démontrer que l'intégrale J minimisée est une forme quadratique des fonctions  $U_1$ ,  $U_2$  et de leurs dérivées partielles du premier ordre. Nous l'écrirons pour abréger :

$$J(U_1, U_2; U_1, U_2).$$

D'autre part, l'existence des fonctions de Green généralisées, relatives au problème des marées, résulte de l'existence de la solution obtenue par la méthode de Fredholm. On peut donc exprimer la valeur des fonctions  $u_1$ ,  $u_2$  en un point quelconque intérieur à un cercle c' par les valeurs de  $u_1$ ,  $u_2$  et de leurs dérivées premières le long de sa circonférence, le cercle c' étant situé tout entier dans le domaine considéré.

Sauf peut-être pour un ensemble de cercles de mesure nulle, cette expression est indépendante du cercle intérieur considéré, les fonctions  $u_1$ ,  $u_2$  ayant été remplacées respectivement par  $U_4$ ,  $U_2$ .

On le démontrera facilement en partant de l'intégrale J et en montrant que

$$J(U_1,\,U_2\,;\,\varrho_1,\,\varrho_2)=0$$

si les fonctions  $\rho_1, \ \rho_2$  satisfont aux conditions aux limites du problème.

En choisissant convenablement les fonctions  $v_1$  et  $v_2$  et suivant une méthode semblable à celle de M. Fubini, on pourra appliquer toute la suite de son raisonnement.

PHYSIQUE. — Sur un nouveau spectre d'absorption de l'oxygène dans l'ultraviolet extrême. Note de MM. Léon et Eugène Bloch, présentée par M. P. Villard.

I. Au cours de nos recherches sur les rayons ultraviolets de très petites longueurs d'onde, nous avons eu l'occasion d'observer que la raie très forte 1903 du bismuth, qui apparaît simple avec des durées de pose courtes,

s'accompagne, lorsqu'on pose longtemps, d'un nombre croissant de raies satellites. Ces raies, de longueurs d'onde plus grandes que celle de la raie principale, présentent une disposition remarquable : leur largeur et leur écartement vont en croissant d'une façon régulière, de sorte qu'elles présentent dans leur ensemble l'aspect d'une bande estompée vers le rouge.

En remplaçant l'étincelle de bismuth par une forte étincelle d'aluminium et utilisant des poses de 6 heures, nous avons constaté qu'on obtient, outre les raies classiques 1990, 1935 et 1862, un certain nombre de bandes régulières dont l'une coïncide en position avec celle que donne le bismuth. Les étincelles de cadmium, d'étain, de thallium, le cratère positif de l'arc au charbon, redonnent en tout ou en partie le même système de bandes. La répartition des intensités d'une bande à l'autre ou à l'intérieur d'une même bande, et par suite l'aspect général de ces bandes, dépend essentiellement de la source employée. Certaines bandes ou fractions de bandes sont très intenses avec certaines étincelles et n'existent pas avec d'autres.

Malgré ces grandes variations d'intensité, la structure et la situation des bandes demeurent identiques. Cette identité montre qu'il s'agit d'un phénomène indépendant du métal employé et dont la cause doit être recherchée dans le milieu gazeux où se forme l'étincelle (air).

II. Il est remarquable qu'à l'intérieur de chaque bande, les raies noires, qui sont relativement fines vers la tête de la bande, s'élargissent progressivement de façon à occuper finalement une étendue de plusieurs angströms. Au contraire, les espaces clairs qui les séparent deviennent de plus en plus fins à mesure qu'on s'éloigne de la tête de la bande. Cette circonstance, jointe à celles qui ont été indiquées plus haut, nous a amenés à interpréter les phénomènes d'une façon nouvelle. Il paraît probable que les raies élargies dont se compose chaque bande sont en réalité des portions de spectre continu (¹) n'apparaissant qu'avec des poses très longues. Les intervalles blancs qui les séparent sont des raies d'absorption de l'air. En considérant le spectre nouveau comme un spectre de bandes d'absorption, on concilie des variations d'aspect difficiles à comprendre autrement.

III. Notons toutefois qu'il demeure possible de faire une autre hypothèse, c'est celle d'une fluorescence de l'air.

<sup>(1)</sup> M. Gouy a montré dès 1879 (Ann. Chim. Phys., t. XVIII, p. 76) que les raies d'émission d'un spectre d'étincelle ne sont que des maxima dans un spectre continu.

Cette hypothèse a été admise par W. Steubing (¹) qui a observé avec l'arc au mercure des apparences semblables à celles qui ont été décrites ci-dessus. Le même physicien a d'ailleurs mis hors de doute la fluorescence du soufre, du sélénium et du tellure (²). Les conclusions de Steubing, concernant l'oxygène, ont été l'objet de réserves de la part de Kayser (³) et de Lyman (†). Nous pensons qu'il est extrêmement difficile de garder l'interprétation de Steubing, malgré l'appui qu'elle a reçu de Stark (⁵). Aux raisons énoncées plus haut, l'expérience nous a permis d'ajouter un argument nouveau en faveur de l'idée d'absorption.

Nous avons pu démontrer que l'air ne possède pas de fluorescence sensible dans la région qui s'étend jusqu'à 1850 U.A. A cet effet, nous avons employé un arc au mercure en quartz (modèle 220 volts), fermé par une fenêtre plane perpendiculaire à la longueur de l'arc. Lorsqu'on place l'arc perpendiculairement au collimateur du spectrographe et qu'on projette sur la fente l'image de la région immédiatement voisine de la fenêtre, on n'obtient aucune trace de bandes, même avec une pose de 8 heures. Au contraire, en éclairant la fente directement par la lumière de l'arc, les bandes viennent très nettement en 4 à 5 heures.

## IV. Les bandes observées par Steubing sont au nombre de 5, sayoir

I	1831,2 à 1845,5	U.A.
II	1848,0 à 1863,5	»
III	1864,0 à 1881,3	n
IV	1882,0 à 1899,4	»
v		

Seules les bandes II et III se sont trouvées assez bien résolues pour donner lieu à des mesures. Dans nos expériences, la grande dispersion de l'appareil, jointe à l'absorption du quartz et de l'air, ne nous a pas permis d'obtenir les bandes I et II. Par contre nous avons obtenu, outre les bandes III, IV et V, deux bandes nouvelles, parfaitement résolues comme les précédentes, et que nous appellerons VI (de 1923,4 à 1936,5) et VII (de 1946,5 à 1957,4). Les mesures faites au comparateur ont permis de constater que toutes ces bandes possèdent la même structure et sont représentables par des formules de Deslandres. Voici les formules qui représentent convenablement les résultats de nos mesures (λ désigne la longueur d'onde en angströms):

<sup>(1)</sup> W. Strubing, Ann. der Physik, t. XXXIII, 1910, p. 553, et t. XXXVI, 1911, p. 1003.

<sup>(2)</sup> W. Steubing, Phys. Zeitschrift, t. XIV, 1913, p. 887.

<sup>(3)</sup> V. KAYSER, Ann. der Physik, t. XXXIV, 1911, p. 498, et t. XXXV, 1911, p. 608.

<sup>(4)</sup> TH. LYMAN, Astroph. Journal, 1913, p. 284.

<sup>(5)</sup> J. Stark, Ann. der Physik, t. XLIII, 1914, p. 319.

Nous concluons que l'absorption de l'air dans l'ultraviolet extrême commence dès la longueur d'onde 1957 et se manifeste par un spectre de bandes régulières appartenant très probablement à l'oxygène (¹). C'est à l'absorption et non à la fluorescence que nous rapportons les bandes observées dans l'ultraviolet extrême par d'autres auteurs ainsi que les deux bandes nouvelles dont nous avons constaté l'existence.

PHYSIQUE. — L'échelle différentielle des températures. Note de M. Thadée Peczalski, présentée par M. E. Bouty.

1. Depuis W. Thomson on définit les températures dites absolues au moyen des quantités de chaleur reçues et cédées le long des isothermes d'un cycle de Carnot, parcouru d'une manière réversible. Le rendement est donc défini par

 $R = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$ 

On démontre que le rendement d'une machine thermique ne pourra jamais atteindre l'unité. Or R peut tendre vers l'unité de deux manières, soit par abaissement de la température  $T_2$ , soit par élévation de la température  $T_4$ , et l'on voit qu'au point de vue du rendement les intervalles de température entre une température finie quelconque et le zéro absolu, et entre une température finie et une autre infiniment grande, seront équivalents. Autrement dit, ce qu'on appelle le zéro de température thermodynamique sera, dans une échelle de températures définie non par des quotients égaux, mais par des différences égales (ce qu'on peut nommer les températures différentuelles pour abréger), une température de  $-\infty$ .

<sup>(1)</sup> La transparence de l'azote a été reconnue par Schumann et Lyman.

2. Nous avons obtenu l'équation caractéristique des gaz (')

$$\varphi p = A e^{\int_{t_0}^t a \, dt + m_1 p + \frac{m_2}{2} p^2 + \dots},$$

où a est le premier terme du développement de  $\alpha=\frac{1}{v}\,\frac{dv}{dt}$ . Si les gaz suivent la loi de Mariotte,  $m_1,\,m_2,\,\ldots$  seront nuls et  $\alpha=a$ ; donc toute la dilatation de ces gaz sera exprimée par le terme  $e^{\int_{t_0}^t a\,dt}$ , et suivant l'expression qu'on donne à a on obtient une échelle de température particulière. Dans l'échelle thermodynamique on a  $a=\frac{1}{T}$ , d'où la relation bien connue qui relie toutes les échelles de température à l'échelle thermodynamique

$$T = T_0 e^{\int_{t_0}^t a \, dt}.$$

Donnons à a une valeur constante, l'échelle des températures ainsi fixée (échelle exponentielle) possède la propriété essentielle des températures différentielles.

3. Citons quelques propriétés de cette échelle : 1° La température exponentielle rend constants, par définition, les coefficients de dilatation des gaz parfaits; et si l'on veut conserver dans cette échelle les deux repères fondamentaux de la thermométrie, à savoir o° pour la température de la glace fondante et 100° pour la température d'eau bouillante, on a

$$a = \alpha = \beta = 0,00312$$
.

2º L'intervalle des températures en degrés exponentiels entre la température d'ébullition normale (T) et la température critique  $(\theta)$  est du même ordre de grandeur pour toutes les substances.

On trouve en effet:

Substances.	θ-T (centigrade	es). θ-T (exponentiels).
H <sup>2</sup>	12,8	159
$N^2$	49,8	160
$O^2 \dots \dots$		167
$CO_2$		r45
N <sup>2</sup> O	126,3	168
HCI	135	172
N H³	$165,5$	168
$SO^2 \dots \dots$	165,4	156
$H^2O$	265	191
I	$327,6$	173

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 157, p. 113, form. (15).

- 3. La température exponentielle joue un rôle analogue aux températures réduites, à savoir que les gaz se comportent de la même manière au point de vue de la compressibilité, de la dilatation, etc., quand les différences entre les températures actuelles et les températures critiques sont les mêmes en degrés exponentiels.
- 4. Les rendements des machines thermiques R seront égaux quand les différences de température  $T_1 T_2$  seront exprimées par les mêmes nombres en degrés exponentiels.
- 5. Le coefficient de conductibilité des cristaux et de beaucoup d'autres substances sera indépendant de la température; on a en effet :

	k.103 (températures centigrades).			k.103 (températures correspondantes exponentielles).				
Substances.	-190°.	<b>−78°.</b>	Q°.	100°.	_383°.	—108°.	0°	100°.
Fluorure de calcium.	93,2	36,o	24,7	19,1	23	22,5	21	22
Spath d'Islande	37,8	13,8	10,3	8,5	9,5	8,0	8,7	9,6
Quartz	n	47	33	» <sub>.</sub>	n	29	29	
Quartz L	59	24	17	13	14,8	15	14,7	15,1
Naphtaline	2,8	1,224	0,9	»	0,72	0,75	0,77	n

6. Toutes les chaleurs spécifiques croissent avec la température. Ces questions seront développées ailleurs ultérieurement.

ÉLECTRICITÉ. — Au sujet de la propagation des surtensions sur une ligne électrique hétérogène. Note de M. André Léauté, transmise par M. A. Blondel.

La propagation des surtensions sur une ligne électrique hétérogène est, à la fois, un des problèmes les plus importants de l'Électrotechnique, puisque la plupart des lignes de transport de force sont hétérogènes, et un de ceux sur lesquels, à l'heure actuelle, on possède le moins de données précises. Aussi voit-on souvent des discussions s'élever à son sujet : d'une part, certains théoriciens se croient fondés à déduire du calcul que les surtensions peuvent être doublées au point de suture entre deux tronçons et même, si le phénomène se répète, multipliées par 4 et par 8; d'autre part, presque tous les ingénieurs chargés de l'exploitation de grands réseaux se refusent à admettre cette possibilité, dont ils n'ont

jamais observé la réalisation. Dans ce qui suit, nous nous proposons de montrer que la théorie, dont on a tiré la conséquence susdite, repose sur des bases précaires.

Il nous suffira de le prouver dans le cas le plus simple, celui d'une ligne formée de deux parties seulement. On sait que, jusqu'ici, la méthode suivie pour traiter ce problème a consisté à étendre aux lignes hétérogènes un procédé appliqué avec succès aux lignes homogènes. Pour celles-ci, en effet, on peut, dans tous les cas qui se présentent de façon usuelle au cours des applications, mettre le potentiel v et i sous la forme

(1) 
$$v = \sum A e^{\alpha x + \beta t}, \quad i = \sum B e^{\alpha x + \beta t},$$

en prenant pour  $\alpha$  toutes les racines d'une équation transcendante convenablement choisie et en associant à chacune d'elles les deux valeurs de  $\beta$  données par

 $\gamma \lambda . \beta^2 + \gamma \rho . \beta - \alpha^2 = 0$ 

οù  $\rho$ ,  $\lambda$ ,  $\gamma$  sont la résistance, la self-induction et la capacité par unité de longueur. Si toutes les quantités  $\alpha$  ont un module assez grand pour qu'on puisse négliger  $\frac{\rho}{2} \cdot \sqrt{\frac{\gamma}{\lambda}}$  devant elles, on a sensiblement

(1 bis) 
$$e^{-\frac{\rho}{2\lambda}t} \left[ \varphi \left( x - \frac{t}{\sqrt{\lambda \gamma}} \right) + \psi \left( x + \frac{t}{\sqrt{\lambda \gamma}} \right) \right],$$

$$i = \sqrt{\frac{\gamma}{\lambda}} e^{-\frac{\rho}{2\lambda}t} \left[ \varphi \left( x - \frac{t}{\sqrt{\lambda \gamma}} \right) - \psi \left( x + \frac{t}{\sqrt{\lambda \gamma}} \right) \right].$$

C'est ce résultat, commode pour les applications, que, par analogie, on étend aux lignes hétérogènes.

Nous voyons, d'après ce qui précède, que, pour qu'on puisse donner à  $\nu$  et i sur chaque tronçon la forme approchée (i bis), il faut que les développements (i) soient valables et que les quantités  $\alpha$  soient suffisamment grandes. Or, sur une ligne hétérogène, ces conditions ne sont toutes deux satisfaites qu'exceptionnellement, et cela à cause de l'obligation où l'on est d'assurer la continuité de  $\nu$  et de i au passage du premier au second tronçon. On peut établir que les formules (i bis) ne sont acceptables que si le rapport  $\frac{\rho}{\lambda}$  est le même sur les deux parties de la ligne, c'est-à-dire si

(2) 
$$\frac{\rho_1}{\lambda_1} = \frac{\rho_2}{\lambda_2},$$

en affectant les notations de l'indice 1 ou 2 selon qu'elles sont relatives au premier ou au second tronçon.

Quand la condition nécessaire (2) n'est pas satisfaite, les formules (1 bis) ne constituent pas, même d'une façon approchée, une solution du problème. Ceci peut être constaté sur un exemple très important pour les applications, celui d'une ligne formée de deux tronçons différents, isolée à un de ses bouts, mise à la terre à l'autre, et où les conditions initiales sont les suivantes: intensité nulle en tous les points, potentiel constant sur toute la ligne, sauf à une extrémité où il est nul. L'illégitimité des formules (1 bis) est ici particulièrement manifeste, car, en les appliquant, on obtient le résultat suivant: le terme  $e^{-\frac{\rho}{2\lambda}t}$  disparaît et, malgré la résistance  $\rho$ , les oscillations de  $\rho$  et t ne sont pas amorties.

Il faut donc rejeter la théorie qui nous occupe. De ce fait, le problème des surtensions sur les lignes hétérogènes reste entièrement à résoudre, avec toute son importance pratique. Nous nous proposons de montrer dans un prochain travail que, la condition (2) étant supposée satisfaite, on peut former une solution sous la forme de développements exponentiels et qu'on retrouve dans cette recherche la notion d'intervalle limite, précédemment (1) introduite à propos des lignes homogènes.

PHYSICO-CHIMIE. — Compressibilité osmotique des émulsions considérées comme des fluides à molécules visibles. Note de M. Jean Perrin, présentée par M. J. Violle.

J'ai montré que les lois des gaz s'étendent aux émulsions diluées faites de granules égaux, granules qui fonctionnent comme des molécules visibles (²). Ces lois font en effet prévoir, et permettent seules d'expliquer, la distribution d'équilibre que prennent les granules d'une colonne verticale d'émulsion diluée sous l'action de la pesanteur contrariée par le mouvement brownien. Du même coup, le nombre N d'Avogadro (nombre de molécules contenu dans une molécule-gramme quelconque) se trouve déterminé.

Il est donc à présumer qu'une émulsion non diluée sera comparable à un fluide comprimé, dont les molécules seraient visibles, et que la théorie de Van der Waals donnera pour son étude un guide utile.

<sup>(1)</sup> Cf. André Léauté, Comptes rendus, t. 153, 1911, p. 1064; et t. 154, 1912, p. 28.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 1908.

En tous cas, on peut déterminer ce que j'appellerai la compressibilité osmotique de l'émulsion, c'est-à-dire la façon dont varie la pression osmotique en fonction de la concentration des granules. Dans ce cas encore il suffira d'observer la distribution d'équilibre pour une colonne verticale d'émulsion, dont on dénombrera tous les granules.

La concentration en chaque niveau sera ainsi connue. Il reste à obtenir la pression osmotique. On aura d'abord la différence des pressions en deux niveaux en écrivant que les granules contenus dans un cylindre vertical limité par ces deux niveaux peuvent être regardés comme soutenus par la différence des forces osmotiques appliquées sur les deux bases du cylindre (c'est le théorème fondamental de l'Hydrostatique). Si de plus, comme il est toujours possible, l'émulsion est assez raréfiée au niveau supérieur pour subir au-dessus de ce niveau la raréfaction exponentielle qui la rend assimilable à un gaz, la pression osmotique P<sub>0</sub> à ce niveau supérieur sera calculable. On aura donc, par simple addition, la pression osmotique P à n'importe quel niveau. Un graphique immédiat donnera alors, pour chaque concentration, la compressibilité cherchée.

L'émulsion sera emprisonnée entre deux glaces verticales parallèles d'écartement inférieur à la profondeur de champ du microscope (quelques microns). Une photographie instantanée de la distribution d'équilibre permettra de compter à loisir les granules d'une colonne verticale bien définie (la cuve doit être assez mince, ou la concentration assez faible, pour que les granules ne se cachent pas si bien les uns derrière les autres qu'on ne puisse les apercevoir). Soient s la section droite de la colonne,  $\varpi$  le poids efficace d'un granule (excès du poids sur la poussée) et  $\pi$  le nombre de granules compris entre le niveau étudié et le niveau supérieur; on aura

$$P = P_0 + \pi \frac{\varpi}{s},$$

et l'on verra aisément, une fois tracée la courbe de compressibilité, si cette pression P vérifie l'équation de Van der Waals,

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{bRT - a}{V^2},$$

où R désigne la constante des gaz, T la température absolue, V le volume d'émulsion qui contiendrait N granules, b le covolume, quadruple du volume vrai de ces N granules, et a la constante qui, dans la théorie de Van der Waals, correspond à la cohésion.

Si n est le nombre de granules par unité de volume au niveau étudié, cette équation peut s'écrire

$$P_0 + \mathfrak{R} \frac{\overline{\omega}}{s} = \frac{RT}{N} n + \frac{bRT - a}{N^2} n^2.$$

C. R., 1914, 1 Semestre. (T. 158, Nº 17.)

Si, faute de raréfaction suffisante au niveau supérieur, la pression  $P_0$  n'est pas calculable par les lois des gaz, elle vérifiera du moins cette équation et l'on aura, par une soustraction évidente,

$$\frac{\overline{w}}{s} \frac{\mathcal{K}}{n - n_0} = \frac{RT}{N} + \frac{bRT - a}{N^2} (n + n_0).$$

Si donc nous portons en abscisse  $(n+n_0)$  et en ordonnée  $\frac{\pi}{n-n_0}$  nous obtiendrons une droite dont l'ordonnée à l'origine  $\frac{s}{\varpi}$   $\frac{RT}{N}$  donnera N.

Ainsi, de même qu'on peut, grâce à l'équation de Van der Waals, trouver le poids moléculaire d'un fluide comprimé à molécules invisibles, de même on pourra trouver le nombre d'Avogadro par l'observation du fluide comprimé à molécules visibles que réalise une émulsion (parce qu'ici la masse individuelle de la « molécule » est mesurable).

M. René Costantin a bien voulu se charger des expériences qui déterminent, par cette méthode, la compressibilité d'une émulsion de granules égaux (¹). D'après ses mesures, l'extension aux émulsions de la loi de Van der Waals donne pour N la valeur 60.10²².

La moyenne des diverses valeurs jusqu'ici trouvées est 65.10<sup>22</sup>; c'est donc là une vérification très satisfaisante. Les erreurs de mesure et l'incertitude entraînée par les inégalités de taille qui subsistent entre les grains pouvaient facilement atteindre 10 pour 100 (²).

De plus, comme on le verra, une fois trouvée la loi de compression, M. Costantin a pu en déduire plusieurs conséquences intéressantes. La plus curieuse se rapporte à la constante a. Comme le rayon d'action de la cohésion est sûrement petit par rapport aux granules, je pensais que cette constante serait nulle et que les granules se comporteraient comme des billes, n'agissant l'un sur l'autre qu'au contact. M. Costantin a découvert que cette constante a une valeur négative notable : les granules se repoussent. Par exemple, dans l'eau distillée, des granules de l'ordre du demi-micron se comportent à peu près comme des billes sans interaction, mais de diamètre double. Cette répulsion paraissait mystérieuse : si les granules

(1) Préparés par centrifugation fractionnée (Jean Perrin, Ann. de Chim. et de Phys., 1908).

<sup>(2)</sup> D'autre part, avec une cuve si mince et des « molécules » si grosses, le covolume n'intervient pas tout à fait comme dans la théorie cinétique ordinaire. (On se trouve rapproché de ce que donnerait un fluide à deux dimensions.) La correction correspondante élèverait un peu la valeur trouvée pour N.

sont chargés par contact avec l'eau, ils sont nécessairement entourés par une couche d'ions du signe contraire, et l'action totale de la couche double sur tout point extérieur est nulle. Mais cette couche double n'a pas forcément une épaisseur négligeable et, en fait, nous nous sommes aperçu après coup que la répulsion trouvée aurait pu se prévoir d'après une théorie de M. Gouy « sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte » ('). Cette théorie, qu'on n'a pas assez songé, semble-t-il, à appliquer à l'électrisation de contact et aux colloïdes (²), jette une vive lumière sur ces importantes questions et se trouve ici recevoir une vérification inattendue.

PHISICO-CHIMIE. — Étude expérimentale de la compressibilité osmotique des émulsions. Note de M. René Costantin, présentée par M. J. Violle.

Comme vient de le montrer M. Perrin, l'étude de la répartition en hauteur d'une émulsion est une des méthodes qui permettent d'étudier les variations de la pression osmotique avec la concentration. Je vais donner quelques indications complémentaires sur la technique que j'ai employée et sur les résultats que j'ai obtenus. Ce travail a été fait avec des grains sphériques égaux de gomme-gutte dont le rayon (o<sup>µ</sup>, 33) a été mesuré sur une photographie par le procédé des alignements. J'ai photographié, avec le microscope horizontal, des cuves d'une épaisseur de 3<sup>µ</sup> à 5<sup>µ</sup> remplies d'une émulsion de ces grains.

Avec un pinceau, on recouvrait un porte-objet d'une couche très mince de vaseline consistante, en réservant un intervalle oblong de 1mm de large. Au centre était disposée une gouttelette d'émulsion; on écrasait le tout sous le couvre-objet. Le liquide, qui ne mouille pas la vaseline occupait l'espace qui lui était laissé; l'épaisseur uniforme de la préparation était ensuite vérifiée au microscope (3). Au bout de 3 ou 4 jours, la colonne d'émulsion de 1mm de hauteur avait atteint l'état d'équilibre. Après avoir vérifié qu'il n'y avait pas de grains collés à la paroi, on prenait quatre ou cinq photographies d'une même plage de 15 en 15 minutes.

<sup>(1)</sup> Journal de Physique et Comptes rendus, 1910.

<sup>(2)</sup> En montrant comment peut changer l'épaisseur de la couche double et par suite la différence de potentiel, cette théorie explique en particulier plusieurs des règles d'électrisation de contact que j'avais trouvées en étudiant l'osmose électrique (Comptes rendus et Journ. de Chim. phys., 1903).

<sup>(3)</sup> Il est aisé de voir qu'une erreur sur cette faible épaisseur n'influe pas sur l'ordonnée à l'origine de la droite qui détermine N.

Après avoir pointé les grains à l'encre sur le verso du négatif, on relevait leur nombre aux différentes hauteurs. Il fallait s'arrêter au moment où l'on n'était plus sûr de pouvoir pointer tous les grains: pour une préparation de  $3^{\mu}$  d'épaisseur, il fut reconnu qu'on ne pouvait aller plus loin qu'une concentration de  $\frac{1}{15}$  en volume. La pression osmotique ne dépassait pas encore le  $\frac{1}{20}$  d'une barye, c'est-à-dire n'équivalait pas encore à  $0^{\mu}$ , 5 de hauteur d'eau.

Trois cuves ont été photographiées; sur chaque photographie on comptait les grains compris dans des tranches horizontales de 2<sup>µ</sup>,77 de haut, et la numération a porté sur 26000 grains. On a mis en regard des résultats d'une des séries de plaques les nombres rectifiés par le tracé de la courbe qui tient compte de tous les résultats.

Concentration		Nombres	Loi
en volume.	Série A.	de la courbe.	de Van' t Hoff.
$0,28.10^{-2}$	8	9	9,3
0,34	12	11	11,4
0,43	14	14	$_{1}3,9$
0,53	14	17	16,9
0,63	21	20,5	20,6
0,75	25	24	25,2
0,89	28	28, 5	30,7
1,0	31	33	37,4
1,2	36	38,5	45,6
1,39	41	44,5	55,6
1,6	54	- 5 <b>1</b>	67,8
1,78	6 t	57	82,4
2	62	63,5	100
2,25	74	72	122
2,5	<del>7</del> 8	79,5	149
2,78	80	89	182
3,1	102	99,5	221
3,46	114	111	272
3,85	132	123,5	327
4,25	153	r36	403
4,7	169	150	479
5,1	175	165	589
5,6	171	181	724
6,2	206	199	871
6,9	218	220	1070
7,6	254	241	1349

On voit que, dès la concentration de  $\frac{1}{100}$ , la loi est nettement différente de l'exponentielle de Van't Hoff.

Ces résultats expérimentaux permettent de voir, d'après la méthode exposée par M. Perrin dans sa Note, de quelle manière la pression osmotique dépend du volume moléculaire, ou du nombre de grains n par centi-

mètre cube. J'ai pris pour pression osmotique initiale  $P_0$  celle qui correspond à la concentration en volume de 0,63 pour 100 et j'ai construit la courbe qui donne le quotient  $\frac{P-P_0}{n-n_0}$  en fonction de n.

- 1º Pour des concentrations moyennes, cette courbe est une droite : le fluide suit la loi de Van der Waals. De la pente de cette droite, on déduit de suite l'expression bRT a qu'on trouve égale à  $4.9.10^{22}$ . Or  $bRT = 0.96.10^{22}$ . L'influence du covolume est donc à elle seule loin d'expliquer l'écart qu'on observe à partir de la loi de Mariotte : tout se passe comme si les grains se repoussaient et avaient un rayon 1,7 fois plus grand que leur rayon réel. Il faut, en conséquence, admettre l'existence d'un terme de pression intérieure négative.
- 2º A partir de la concentration de 2,4 pour 100, la courbe monte moins rapidement, comme si, pour les fortes concentrations, la pression intérieure allait en diminuant en valeur absolue.

L'existence de cette pression négative intérieure (1) met en évidence une répulsion entre les grains, s'exerçant à des distances de l'ordre de leur rayon. Les granules étant chargés, on peut chercher une explication électrique de ces forces: M. Gouy a montré qu'en raison de l'antagonisme entre les forces électriques résultant de la charge des ions et les forces osmotiques qui tendent à uniformiser leur répartition, il se forme, au voisinage d'un condensateur plan plongé dans un électrolyte, une couche électrisée dont l'épaisseur est d'autant plus grande que l'ionisation du liquide est moindre. J'ai fait le calcul pour la sphère; l'intégration n'est possible qu'en supposant la sphère faiblement chargée. En ce cas, pour une sphère très petite, l'épaisseur de la couche électrisée au sens de M. Gouy tend vers deux fois la valeur trouvée par lui lorsque, toutes choses égales d'ailleurs, l'ionisation diminue. Des granules de o<sup>u</sup>,33 de rayon, plongés dans l'eau distillée ordinaire, seront entourés d'une couche électrisée de o<sup>µ</sup>, 18. Si les surfaces de deux grains s'approchent à une distance de deux fois cette épaisseur, les couches électrisées qui les entourent subiront déjà une notable déformation, qui provoque, comme il est facile de s'en rendre compte, une répulsion entre les grains. Mais si la concentration devient plus forte, les chocs trois à trois et d'ordre supérieur seront fréquents, ce qui modifiera, dans le sens que montre l'expérience, la loi de répulsion.

<sup>(1)</sup> Ces émulsions, qui sont des fluides à cohésion négative, ne présenteront pas le phénomène de la liquéfaction, ni le phénomène critique. Ce sera la différence fondamentale entre les émulsions colloïdales et les fluides ordinaires.

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur le revenu et le recuit après trempe des alliages cuivre-étain et cuivre-zinc. Note (') de M. A. Portevin, transmise par M. Henry Le Chatelier.

Nous avons montré, avec M. Arnou (2), que lors du revenu, c'est-à-dire du réchauffage après trempe, des alliages cuivre-aluminium à 90 pour 100 de cuivre, trempe faite à une température correspondant à la dissolution de tout ou partie du constituant proeutectoïde, on pouvait noter, d'une part, que ce constituant proeutectoïde s'isolait de façon à présenter au microscope la structure dite de Widmanstætten et, d'autre part, que le début du revenu se manifestait par un accroissement de la dureté; ce deuxième phénomène étant déjà connu pour les aciers et ayant été signalé par Grenet (3) pour les alliages cuivre-étain. Il nous a paru intéressant de voir si l'on pouvait généraliser ces remarques en effectuant de nouvelles recherches sur les deux autres alliages industriels présentant un eutectoïde: les alliages cuivre-étain et cuivre-zinc.

1º Alliages cuivre-étain. — L'accroissement de dureté par revenu à basse température, ayant été, comme nous venons de le dire, déjà indiqué par Grenet, il restait à voir comment s'effectue, sous l'influence du revenu, la séparation du constituant proeutectoïde mis préalablement en solution solide partielle ou totale par trempe.

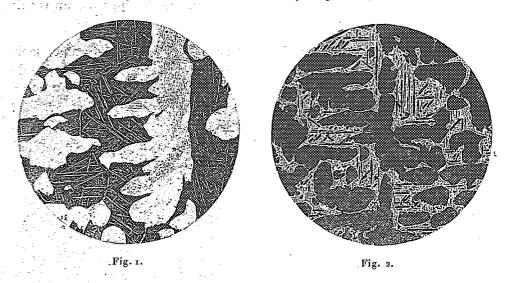
Dans ce but, on a trempé à 700° (après 10 minutes de chauffage au bain de sel) dans l'eau à 20° des échantillons de  $8^{mm}$  de diamètre d'un alliage cuivre-étain à 80,11 pour 100 de cuivre et formé par suite de la solution solide  $\alpha$  en éléments proeutectoïdes et de l'eutectoïde  $\alpha + \delta$ . Après cette trempe on observe  $\alpha$  et le constituant  $\beta$  hors d'équilibre, lequel peut présenter ou non un aspect aiguillé rappelant la martensite ou le mélange austénite-martensite des aciers. En effectuant des revenus à des températures croïssantes entre 300° et 600°, on voit apparaître  $\alpha$  en aiguilles claires (fig. 1) dans la région occupée par  $\beta$ , ces aiguilles se détachant d'autant mieux que  $\beta$  acquiert par revenu une plus grande colorabilité sous l'action

<sup>(1)</sup> Transmise dans la séance du 20 avril 1914.

<sup>(2)</sup> Sur le revenu des bronzes d'aluminium (Comptes rendus, t. 154, 1912, p. 511).

<sup>(3)</sup> La trempe des bronzes (Comptes rendus, t. 151, 1910, p. 870).

du réactif (perchlorure de fer en solution acide), phénomène analogue à celui observé dans le revenu des aciers (osmondite). L'orientation de ces aiguilles (structure de Widmanstætten) persiste même dans l'alliage totalement recuit après trempe malgré l'atténuation apportée par la coalescence; la figure 2 le montre, on peut noter l'inversion des colorations vis-à-vis de la figure 1, l'eutectoïde clair remplaçant le constituant de



transition très colorable et le constituant α ayant été noirci par une forte attaque.

2º Alliages cuivre-zinc. — Les expériences ont porté sur un laiton extrêmement pur à 57,91 pour 100 de cuivre présentant par suite deux constituants : la solution solide α proeutectoïde et le constituant β eutectoïde irrésolu qu'on a longtemps confondu avec la solution solide β stable à haute température et que Carpenter et Edwards désignent sous le nom de β apparent.

Dans une barre de 20<sup>mm</sup> de diamètre de ce laiton on a découpé des rondelles de 20<sup>mm</sup> d'épaisseur qui ont été trempées à 825° (après 10 minutes de chauffage au bain de sel) et qui ont été ensuite recuites à des températures allant de 400° à 800° (5 minutes de séjour au bain de sel).

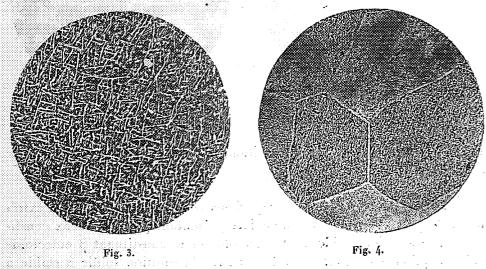
A. L'accroissement de dureté au début du revenu se manifeste d'une façon très nette comme le montrent les chiffres suivants relatifs à des essais de dureté avec une bille de 10mm sous une pression de 1000kg.

## ACADÉMIE DES SCIENCES.

Trempé		Tremp	é à 825° et re	venu à	
et Brut. non recuit.	4000	500°.	600°	700°.	800°.
	<b>400</b> •	500°.	000-	100°.	
8 <del>7</del> 96	106	96	93	82	. 83 ~

Bien entendu, les autres propriétés mécaniques présenteraient des variations analogues; ce qu'il importe de remarquer ici, c'est la non-décroissance régulière d'une propriété telle que la dureté avec un recuit progressif (¹).

b. Après trempe, on observe la solution  $\beta$  en plages polygonales facilement et inégalement colorables par la solution acide de perchlorure de fer; le revenu fait apparaître à l'intérieur de ces polygones le constituant  $\alpha$  proeutectoïde qui donne à la préparation à fort grossissement l'aspect correspondant à la structure de Widmanstætten (fig. 3); en même temps



à s'isole en minces bandes aux limites des polygones (répartition cellulaire), ce fait est particulièrement net pour les recuits à plus hautes températures (fig. 4).

Après recuit à 800°, la coalescence détruit la structure de Widmanstætten en arrondissant les éléments et en déformant leur alignement.

<sup>(1)</sup> D'ailleurs, à notre connaissance, il n'a été publié aucun renseignement numérique sur les propriétés mécaniques des laitons trempés et trempés et revenus; cette question ne paraît pas avoir été étudiée : elle pourrait cependant présenter un intérêt industriel.

Des expériences analogues, effectuées avec le concours de M. Philippon, sur des laitons à 70 pour 100 de cuivre, mais contenant 5 pour 100 d'aluminium de façon à obtenir un alliage à deux constituants, ont fourni des résultats tout à fait semblables; nous aurons peut-être l'occasion d'y revenir en raison de certains phénomènes de relief observés lors de la trempe et du revenu à basse température et qui rappellent ceux signalés lors de la transformation austénite  $\rightarrow$  martensite dans les aciers.

Note de M. Georges Baume, présentée par M. Charles Moureu.

I. L'équation de Maxwell-Berthoud permet d'interpréter aisément un certain nombre de phénomènes relatifs au mécanisme des réactions chimiques en milieu gazeux; sa démonstration thermodynamique étant fondée sur la constance de la capacité calorifique  $C_{\nu}$ , il est possible d'étendre les notions que j'ai précédemment développées, en faisant intervenir les variations de  $C_{\nu}$  avec la température, conformément aux données de la théorie des quanta (¹).

L'énergie totale absorbée par une molécule sous forme de chaleur spécifique à volume constant  $C_{\nu}$  se répartit en énergies de translation, de rotation et d'oscillation : on démontre que les variations de ces deux dernières, nulles dans les molécules monoatomiques ou à très basse température, doivent procéder par quanta, dont l'hypothèse ne semble s'appliquer qu'aux phénomènes périodiques; le nombre des molécules d'un système ainsi modifiées de façon discontinue sous l'action de la température (lorsque  $C_{\nu}$  est supérieur à 3) croît avec celle-ci, et il est raisonnable d'attribuer, au moins partiellement, ces discontinuités aux relâchements brusques ou ruptures des liaisons (valences) qui réunissent les atomes, toute absorption d'un quantum diminuant la solidité de celles-ci (2).

II. On peut ainsi concevoir un mécanisme simple des transformations chimiques, déjà précisées par l'équation de répartition des vitesses de Maxwell-Berthoud. Le raisonnement suivant s'applique aisément aux

<sup>(1)</sup> G. BAUME, Comptes rendus, t. 157, 1913, p. 774; Arch. des Sc. phys. et nat. Genève, 4° série, t. XXXVI, 1913, p. 439.

<sup>(2)</sup> Cf. J. Perrin, Les atomes, p. 93 et 102, Paris, 1913.

divers cas connus; il a été limité ici, pour abréger son exposé, aux réactions de substitution avec formation d'un produit d'addition intermédiaire :

On sait que, d'après les idées récemment développées par Ph.-A. Guye (1), les réactions de ce groupe doivent comprendre trois zones bien distinctes : zone d'indifférence à basse température, puis, à température plus élevée, zone d'addition, et enfin zone de substitution. Or les molécules à vitesses faibles, mais supérieures à celles qui caractérisent la zone d'indifférence, présentent un petit nombre de liaisons libérées : elles peuvent fixer la molécule d'autres substances en formant un produit d'addition, à l'aide des valences qui ne sont plus saturées par la molécule elle-même. La molécule d'addition ainsi formée, amenée cinétiquement à une température plus élevée, pourra se dédoubler, soit par rupture des liaisons nouvellement formées (dissociation du produit d'addition), soit par rupture complète des liaisons existant entre divers atomes de la molécule primitive (réaction de substitution); tels sont précisément les deux cas expérimentaux de décomposition des produits d'addition que les recherches récentes sur les systèmes volatils ont permis de contrôler sur des exemples élémentaires (2).

L'hypothèse des quanta permet, de plus, de confirmer les résultats remarquables obtenus par Berthoud dans ses recherches sur les isomères thermiques (³) et de retrouver la classification de Guye dans sa discontinuité primitive: les trois zones d'indifférence, d'addition et de substitution sont, en effet, pratiquement délimitées dans un système de molécules, lorsque C, atteint une valeur suffisante (⁴). On peut d'ailleurs isoler expérimentalement les produits d'addition intermédiaires dans des conditions convenablement choisies.

Cette hypothèse permet également de donner une base simple au postulat constamment employé en Chimie, où l'on raisonne, sans toujours le dire

<sup>(1)</sup> PH.-A. GUYE, Journ. Chim. phys., t. VIII, 1910, p. 119. — D.-E. TSAKALOTOS etPH.-A. GUYE, Ibid., p. 351.

<sup>(2)</sup> G. BAUME, Arch. des Sc. phys. et nat. Genève, 4º série, t. XXXIII, 1912,

<sup>(3)</sup> A. Berthoud, Journ. Chim. phys., t. IX, 1911, p. 352; t. XI, 1913, p. 577. — Cf. L. Natanson, Zeitsch. f. phys., Chem., t. XIV, 1894, p. 151, et Arch. Sc. phys. et nat., 3° série, t. XXXII, 1894, p. 62.

<sup>(\*)</sup> Les sub-tances présentant un fort développement thermique des vitesses (C, petit) doivent réagir de préférence selon le processus de dissociation (G. BAUME, Comptes rendus, t. 157, 1913, p. 774).

assez clairement [comme l'a très justement fait remarquer Perrin (')], comme si les molécules réagissantes éprouvaient le plus faible bouleversement intérieur qui soit compatible avec la réaction. Une telle interprétation du mécanisme de la réaction chimique permet enfin de ne pas attribuer à tous les « chocs » moléculaires l'origine de la rupture des molécules; ce résultat est conforme aux données de la mécanique chimique, selon laquelle la proportion transformée par seconde d'une masse donnée de substance est, dans une réaction monomoléculaire, indépendante de la concentration.

III. Les raisonnements précédents sont également applicables aux phénomènes réversibles et rendent compte aisément des propriétés des systèmes endothermiques. Ils peuvent être appliqués immédiatement à l'étude des faux équilibres de la forme V = F : R (R étant très grand), et de la forme V = F - R (dont l'existence peut être simultanée) (2), ainsi qu'à la classification des phénomènes catalytiques: l'action des catalyseurs revient, en effet, soit à une sélection simple des molécules actives, soit à un apport d'énergie (énergie vibratoire, déformation de la molécule, etc.), soit à un phénomène chimique avec formation de produits d'additions intermédiaires, instables (catalyse chimique) (3).

L'hétérogénéité des systèmes gazeux est donc complète à l'échelle moléculaire; on sait que des expériences récentes permettaient déjà de considérer un grand nombre d'entre eux comme pseudo-homogènes à l'échelle ordinaire de nos observations (4).

Les considérations précédentes peuvent être aisément étendues aux divers états de la matière; elles seront prochainement développées dans un Mémoire détaillé.

<sup>(1)</sup> Cf. J. Perrin, loc. cit., p. 45, 201 et 230.

<sup>(2)</sup> Van 'T Hoff, Arch. néerl. des Sc. ex. et nat., 2° série, t. VI, 1901, p. 489. — P. Duhem, Thermodynamique et Chimie, p. 431 et suiv., Paris, 1910. — E. Briner, J. Ch. phys., t. X, 1912, p. 129. — V désigne la vitesse de réaction; F et R représentent la force et la résistance chimique.

<sup>(3)</sup> Le mode d'action de la lumière dans les phénomènes photochimiques (résonance) permet de donner, à la suite des développements précédents, une explication simple du faible coefficient de température de ces réactions.

<sup>(\*)</sup> Les phénomènes d'adsorption sont en général l'origine de ce fait (action des parois, etc.): Cf. Gray et Burt, J. Chem. Soc., t. XCV, 1909, p. 1641; O. Scheuer, J. Chim. phys., t. VIII, 1910, p. 306; E. Briner et A. Wroczynski, Ibid., t. IX, 1911, p. 105; E. Briner, Ibid., t. X, 1912, p. 141; G. Lemoine, Bull. Soc. chim., 4° série, t. XIII, 1913, p. 5. — L'étude de E. Briner contient une importante documentation sur ce sujet.

CHIMIE MINÉRALE. — Action du chloroforme sur les sulfates métalliques. Méthode de préparation de chlorures anhydres. Note de M. Auguste Conduché, présentée par M. Haller.

On sait qu'on peut obtenir commodément la plupart des chlorures métalliques en faisant agir sur un composé oxygéné du métal, un gaz ou un mélange de gaz agissant à la température de l'expérience à la fois comme réducteur et comme chlorurant. C'est ainsi que Riban (¹) a employé en 1883 le mélange chlore et oxyde de carbone, méthode que M. Chauvenet (²) a perfectionnée en s'adressant au chlorure de carbonyle industriel. Demarçay (³) a employé le tétrachlorure de carbone, chlorurant qu'ont repris M. Camboulives (⁴) et MM. Michael et Murphy (⁵). Enfin MM. Matignon et Bourion (⁶) ont utilisé les composés chlorés du soufre. Cette dernière méthode, très bien étudiée par M. Bourion (⁶), l'a conduit à quelques procédés élégants d'analyses.

Je me suis proposé d'examiner si d'autres composés chlorés, dérivés comme le tétrachlorure de carbone, de carbures d'hydrogène, ne pourraient pas être employés avec profit pour ces préparations. J'ai étudié en particulier l'action du chloroforme, produit facile à manipuler, commun et bon marché, que j'ai fait réagir sur un certain nombre de sulfates métalliques faciles à obtenir à l'état pur.

Le sulfate préalablement desséché est mis dans des nacelles placées dans un tube et chauffé d'abord dans un courant de gaz carbonique sec de façon à perdre complètement son eau d'hydratation sans se décomposer. On fait passer ensuite dans le tube des vapeurs de chloroforme qu'on entraîne par le courant très ralenti de gaz carbonique. Des dispositifs de condensation permettent de recueillir les produits volatils obtenus. La température de réaction est déterminée à l'aide d'un thermomètre, couché à côté du tube dans la rigole de l'appareil de chauffage, et préalablement étudié de façon à conclure assez approximativement la température existant dans le tube.

Le premier sulfate étudié fut le sulfate de cuivre. Si l'on chauffe ce composé sec, de couleur blanche, vers 250°, il prend peu à peu une teinte cha-

<sup>(1)</sup> Bull. Soc. chim., t. XXXIX, 1883, p. 14.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, t. 152, 1911, p. 87.

<sup>(3)</sup> Comptes rendus, t. 104, 1887, p. 111.

<sup>(\*)</sup> Comptes rendus, t. 150, 1910, p. 175 et 221.

<sup>(3)</sup> American chemical Journal, t. XLIV, 1910, p. 365.

<sup>(6)</sup> Comptes rendus, t. 138, 1904, p. 631 et 760.

<sup>(7)</sup> Thèse de doctorat ès sciences, Paris, 1910.

mois clair, en même temps qu'il se dégage du tube des vapeurs blanches. Celles-ci, condensées, sont formées principalement de mélanges d'anhydrides et de chlorures des acides sulfurique, sulfureux et carbonique, en même temps que de chloroforme inaltéré. Si l'on opère vers 280° à 300°, en très peu de temps, le sulfate de cuivre contenu dans les nacelles est transformé intégralement en chlorure cuivrique anhydre que l'on peut ainsi obtenir à basse température et dans un grand état de pureté. La réaction constitue donc une des meilleures méthodes de préparation de ce corps qui, comme on sait, se dissocie à une température relativement basse. Si pendant l'action du chloroforme on maintient le tube à une température plus élevée, la réaction est plus rapide; mais dès 400°, il se produit du chlorure cuivreux dont la proportion va en augmentant rapidement quand la température s'élève. Cette formation de sel cuivreux ne peut être attribuable à la seule dissociation sous l'influence de la température plus élevée; il faut remarquer, en effet, que le chloroforme CHCl3 contient, outre du chlore, élément chlorurant, du carbone et de l'hydrogène qui agissent comme réducteurs, non seulement sur les composés oxygénés, mais, pour ce qui est de l'hydrogène, sur les chlorures. On peut comparer l'action du chloroforme à celle que donnerait un mélange contenant, outre le désoxydant, du chlore et de l'acide chlorhydrique. On conçoit donc que la méthode pourra conduire à des mélanges de chlorures, si, dans les conditions de la réaction, sont stables les chlorures correspondant aux différentes valences du métal. La température est le facteur déterminant de ces mélanges.

Prenons en particulier le cas du fer; qu'on parte des sulfates ferreux ou ferriques, on obtiendra toujours des mélanges de chlorures ferreux et ferrique, ce dernier se sublimant facilement, même à des températures assez basses. A ces températures, le chlorure dominant sera celui correspondant au sulfate d'où l'on est parti.

A cause du pouvoir réducteur élevé du chloroforme, la réaction que signale la formation de vapeurs blanches commence en général à température assez basse :

SO4 Gu	00
COLN:	00
SO <sup>4</sup> Ni	
SO <sup>4</sup> Fe 3c	00
SO <sup>4</sup> Mn	ó
SO'Pb	íо
$(SO^4)^3 Al^2 \dots 40$	00
SO*Mg	
SO <sup>4</sup> Ba	-
SO <sup>4</sup> Ca	~
SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup>	

Mais à ces températures la transformation des sulfates en chlorures est lente et incomplète; pratiquement une température plus élevée est nécessaire.

Il faut remarquer que dès 400° à 500°, le chloroforme se décompose lui-même par la chaleur en donnant des dépôts charbonneux dans le tube et sur les nacelles; il se condense en même temps sur les parties plus froides de l'appareil de grosses aiguilles de composés solides du carbone, principalement de l'hexachlorure C°Cl°. La méthode ne permet donc d'obtenir des chlorures immédiatement purs que si l'on peut opérer à température relativement peu élevée.

En définitive, la méthode, quoique un peu délicate, peut, quand elle est conduite avec précaution, amener à des résultats souvent supérieurs, comme dans le cas du cuivre, à ceux que donnent les autres méthodes. Je me réserve d'examiner l'action du chloroforme et des chlorures hydrogénés organiques analogues sur d'autres sels oxygénés et sur les oxydes qui, comme je l'ai vérifié dans le cas du fer et du chrome, semblent également assez faciles à transformer en chlorures. D'autre part je dois faire remarquer que certains oxydes ont déjà été étudiés à ce point de vue par MM. Benz (¹) et Nicolardot (²).

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur un alcaloïde retiré du Galega officinalis. Note de M. Georges Tanret, présentée par M. Armand Gautier.

Le Galega officinalis est une Légumineuse herbacée, communément cultivée en France. On l'utilise quelquefois comme galactogène. De ses graines je viens de retirer un alcaloïde nouveau auquel je donnerai le nom de galégine.

La galégine et ses dérivés se préparant à partir de son sulfate, c'est par ce sel que je commencerai son étude.

I. Sulfate de Galegine. — Préparation. — On fait avec de l'alcool à 60° un extrait alcoolique des graines et on le défèque d'abord par le sous-acétate de plomb. Dans la liqueur, d'où l'on élimine le plomb par SO'H² et l'acide acétique par l'éther, on précipite les sucres, aussi complètement que possible, à l'état de combinaison barytique. A cet effet on la concentre préalablement au 5°, on la sature à froid de baryte cristallisée et l'on ajoute de l'alcool jusqu'à cessation de précipité: les sucres ainsi séparés sont constitués, comme je l'ai

<sup>(1)</sup> Benz, Deutsch. Chem., t. XXXIX, 1906, p. 246-250.

<sup>(2)</sup> NICOLARDOT, Comptes rendus, t. 147, 1908, p. 1102.

montré précédemment, par du saccharose et du stachyose (†). L'alcool privé de ses sucres est, après élimination de la baryte, légèrement acidulé par SO4H2 et distillé en sirop clair : il cristallise rapidement. Les cristaux essorés sont dissous dans cinq fois leur poids d'eau bouillante : par refroidissement le sulfate de galégine se dépose. Une nouvelle cristallisation le donne tout à fair pur. Le rendement est d'environ 5 grammes de sulfate par kilogramme de graines.

Propriétés. - Le sulfate ainsi obtenu est un corps blanc, cristallisé en belles aiguilles. Sa saveur est amère. Il est peu soluble à froid dans l'eau et dans l'alcool (1 partie pour 23,3 parties d'eau à 19°). Il fond, au bloc Maquenne, à 227°. Ses solutions sont sans action sur la lumière polarisée.

Il est neutre à la phtaleine, très légèrement alcalin au tournesol : cette tendance à la basicité se retrouve dans les autres sels et les dérivés de la

galégine.

Il précipite par la plupart des réactifs généraux des alcaloïdes : tannin, acide picrique, iodure de mercure et de potassium, réactif de Bouchardat. Sa solution saturée ne précipite pas par le sublimé.

Ce sel répond à la formule (C6H13N3)2SO4H2. Il cristallise anhydre.

II. Galégine. – L'alcaloïde se prépare en décomposant le sulfate par la soude. Il se sépare d'abord à l'état d'huile, qu'on déshydrate sur de la potasse fondue et qui cristallise au bout d'un temps quelquefois très long : amorcée, elle se prend rapidement en une masse cristalline.

Les cristaux de galégine sont très hygrométriques et se carbonatent à l'air avec rapidité. Ils sont très solubles dans l'eau et dans l'alcool absolu. L'éther, le chloroforme, l'éther de pétrole ne dissolvent que des traces de cet alcaloïde: c'est la raison pour laquelle on ne peut employer la méthode de Stas pour son extraction.

La galégine cristallisée fond vers 60°-65°. Elle est dépourvue de pouvoir rotatoire.

L'analyse élémentaire lui assigne la formule C6H13N3. La composition de son sulfate indique que c'est une base monovalente : ce caractère est encore mis en évidence par l'analyse de ses autres sels.

## III. Autres sels de galégine :

Le chlorhydrate C6 H13 N3, HCl s'obtient en décomposant le sulfate par Ba Cl2 et en

<sup>(1)</sup> G. TANRET, Comptes rendus, 1912 et Bull. de la Soc. chimique, 1913. — Le détail des recherches du présent travail sera publié dans ce dernier Recueil.

faisant cristalliser sur l'acide sulfurique. Il est très hygrométrique, extrêmement soluble dans l'eau et dans l'alcool absolu. Il fond vers 60°.

L'azotate C6H13N3, NO3H, obtenu par double décomposition entre le sulfate de galégine et l'azotate de baryte, cristallise en longues aiguilles, fusibles à 108°. Il est assez peu soluble dans l'eau (1 partie pour 22,3 parties d'eau à 17°), mais très soluble dans l'alcool.

Le bicarbonate (CO<sup>2</sup>, 2 C<sup>6</sup>H<sup>15</sup> N<sup>3</sup>)CO<sup>2</sup> est un sel bien cristallisé. On le prépare en faisant passer un courant de CO<sup>2</sup> dans une solution contenant poids égaux de sulfate de galégine et de carbonate de soude : il se dépose au fur et à mesure de sa production. Il est peu soluble dans l'eau (1 partie pour 60 parties d'eau à 18°), un peu plus dans l'alcool. Il se décompose lentement, quand on le chauffe, en perdant la moitié de son acide carbonique : sa fusion immédiate, en tube fermé, a lieu à 138°.

L'oxalate neutre (C6H13N3)2C2O4H2 a été obtenu en neutralisant par une solution d'acide oxalique dans l'alcool absolu la galégine dissoute elle-même dans l'alcool. Petits cristaux, très solubles dans l'eau, fondant à 192°-195°.

Le picrate C<sup>6</sup>H<sup>13</sup>N<sup>3</sup>, C<sup>6</sup>H<sup>3</sup>N<sup>3</sup>O<sup>7</sup> se précipite en aiguilles jaunes quand on ajoute de l'acide picrique à une solution de sulfate de galégine. Il fond à 180°.

Le silicotungstate 12 TuO3, SiO2, 2 H2O, 4 C6 H13 N3, préparé d'après la méthode de M. G. Bertrand, se présente sous forme de petits cristaux jaune verdâtre.

Le chloroplatinate (C<sup>6</sup>H<sup>13</sup>N<sup>3</sup>, HCl)<sup>2</sup>PtCl<sup>4</sup>, obtenu par addition de PtCl<sup>4</sup> à une solution de chlorhydrate de galégine, est bien cristallisé et fond à 123°. Il est assez soluble dans l'eau et dans l'alcool.

IV. En résumé, les différents sels analysés confirment la formule C<sup>6</sup> H<sup>13</sup> N<sup>3</sup> assignée à l'alcaloïde cristallisé et établissent bien son caractère de base monovalente.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur la préparation du butine pur. Note de M. M. Picon, présentée par M. A. Haller.

M. Lebeau a indiqué en collaboration avec nous (¹) un procédé général de préparation des carbures acétyléniques vrais, basé sur l'action des dérivés halogénés organiques sur une solution d'acétylène monosodé dans l'ammoniac liquide. Cette méthode nous a permis d'obtenir le butine normal dans un grand état de pureté.

Les composés halogénés que nous pouvons employer sont, dans ce cas, les dérivés monosubstitués de l'éthane. Nous avons constaté que le chlorure d'éthyle ne réagit que vers la température ordinaire, que le bromure se

<sup>(1)</sup> P. LEBEAU et M. PICON, Comptes rendus, t. 156, 1913, p. 1077.

transforme lentement à -40° et que seul l'iodure donne très rapidement le butine à cette basse température.

Lorsque la réaction est effectuée, le butine forme est en présence d'une grande quantité d'ammoniac et d'un halogénure alcalin presque insoluble. Il est accompagné en outre de quelques centimètres cubes d'acétylène dissous dans le mélange; ce gaz ayant été ajouté en léger excès lors de la préparation de l'acétylène monosodé pour assurer la transformation complète du sodammonium. Si la durée de l'opération n'a pas été suffisamment prolongée, il reste aussi une petite quantité du dérivé halogéné.

Pour isoler le carbure pur d'un tel milieu on laisse la température s'élever en faisant passer les produits gazeux dans deux laveurs; le premier contient de l'eau pure, le second quelques centimètres cubes d'acide sulfurique dilué au dixième. On dessèche les gaz non absorbés par un tube à chlorure de calcium, puis on les recueille dans un condenseur refroidi à - 80°. Après le complet départ des gaz contenus dans le ballon de réaction, on chauffe ce dernier à +40° dans un courant lent d'hydrogène pour être sûr d'entraîner vers le condenseur tout le butine contenu dans l'appareil. Le carbure liquéfié ne contient plus comme impureté que des traces d'acétylène. Il est facile de séparer ces deux corps. Il suffit de sceller une extrémité du condenseur et de rélier l'autre à une trompe à mercure. On maintient le liquide à -80° et l'on tire à la trompe l'acétylène dissous; le butine possède, en effet, à — 80° une tension de vapeur moindre de 5mm. On constate que tout l'acétylène est enlevé lorsque le gaz tiré ne précipite plus en rouge par le chlorure cuivreux ammoniacal, mais seulement en jaune pâle.

En raison de la difficulté de la condensation totale du butine, le rendement en produit pur, isolé, n'est que de 80 pour 100 environ.

Le butine est un gaz incolore, à odeur alliacée légèrement éthérée, rappelant un peu celle du sulfure de carbone pur. La saveur est fortement sucrée. Il bout à 8°,3 sous la pression normale. Dans l'air liquide, il se solidifie en une masse nettement cristalline dont le point de fusion est voisin de  $-137^{\circ}$ .

Nous avons trouvé dans la littérature des points d'ébullition fort différents de celui que nous avons déterminé et variant de 14° à 14°,5 Reboul (1), jusqu'à 18º Bruylants (2). Ces deux auteurs n'indiquent pas dans leurs Mémoires qu'ils ont purifié, autrement que par distillation, le mélange de carbures acétyléniques et éthyléniques qu'ils obtiennent inévitablement dans la préparation du butine au moyen de la potasse alcoolique en tube scellé sur des dérivés halogénés. M. Dupont (3) a trouvé 180,5

<sup>· (1)</sup> Reboul, Berichte der deutsch. chem. Gesell., t. XXIV, 2e série, 1891, p. 905. (2) Bruylants, Berichte der deutsch. chem. Gesell., t. VIII, 1875, p. 412.

<sup>(3)</sup> G. Dupont, Comptes rendus, t. 148, 1909, p. 1522.

comme point d'ébullition d'un carbure préparé aussi avec la potasse alcoolique, mais purifié par précipitation au moyen d'une solution aqueuse d'azotate d'argent et régénéré par action de l'acide chlorhydrique dilué sur le précipité bien lavé.

Pour démontrer avec toute évidence la pureté de notre corps, nous avons pris les points d'ébullition du carbure provenant de plusieurs préparations. Nos déterminations sont consignées dans le Tableau suivant :

## Point d'ébullition sous la pression normale.

Première préparation avec C2H5I	8,3
Deuxième préparation avec C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> J	
Préparation avec C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> Br	
Butine régénéré du butine sodé (1)	8,5

Il faut remarquer toutefois que pour le butine régénéré qui bout à 8°,5 la constance du point d'ébullition était moins remarquable que pour les autres échantillons du même carbure. Les chiffres du Tableau concordant parfaitement et les trois premières valeurs étant bien fixes pendant toute la durée de la distillation du carbure, nous pouvons affirmer que notre butine était pur et que son point d'ébullition est, à un demi-degré près, 8°,5 sous 760<sup>mm</sup> de pression.

Au moyen de l'appareil de H. Moissan et H. Gautier (2), nous avons déterminé la densité de ce gaz. La densité absolue théorique est 2,41. Entre 11° et 13°, nos déterminations nous ont fourni comme valeur 2,47 (rapportée à 0° et 760) ± 0,01. Près de son point d'ébullition, ce gaz paraît donc formé de molécules un peu condensées.

Le butine est sensible à tous les réactifs des carbures acétyléniques vrais, il est absorbé totalement et précipite en blanc par l'iodomercurate de potassium alcalin en solution aqueuse (3) ou alcoolique; en blanc aussi par l'azotate d'argent en solution alcoolique ou ammoniacale, en jaune pâle et non en rouge, comme cela a été parfois indiqué, par le chlorure cuivreux ammoniacal.

Comburé, ce gaz nous a fourni les chiffres suivants :

<sup>(1)</sup> Voir P. LEBEAU et M. PICON, Comptes rendus, t. 157, 1913, p. 137. Le butine sodé se forme aussi facilement et de la même façon que les corps envisagés dans la Note rappelée ici.

<sup>(2)</sup> H. Moissan et H. Gautier, Annales de Chimie et de Physique, 7º série, t. V, 1895, p. 568.

<sup>(3)</sup> P. LEBEAU et A. DAMIENS, Comptes rendus, t. 156, 1913, p. 557.

	]	l.		II.
Gaz.	0cm <sup>3</sup> , 56.	Théorie.	0cm3,45.	Théorie
Contraction	cm <sup>3</sup> 1,41	cm <sup>3</sup> 1,40	ет <sup>з</sup> г, 15	сm <sup>з</sup> 1,125
CO <sup>2</sup> ,	2,25	2,24	1,80	1,80
O consommé	3, 10	3,08	2,50	2,475

En résumé, l'action de l'iodure d'éthyle sur l'acétylène monosodé fournit du butine très pur dont le point d'ébullition est nettement différent de celui qui a été attribué jusqu'à présent à ce corps. Ce gaz obtenu dans l'ammoniac liquide à basse température et purifié chimiquement par l'intervention d'un liquide absolument inactif sur le carbure, comme l'acide sulfurique dilué, est un corps exempt de toute condensation et qui possède le meilleur critérium de la pureté: la constance du point d'ébullition.

M. Moureu (') a démontré d'autre part que dans la régénération des carbures acétyléniques par l'action de l'acide chlorhydrique sur leurs dérivés cuivreux le produit obtenu contenait un peu de chlore.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur quelques dérivés de l'octadiine-2.6-diol-1.8. Note de M. Lespieau, présentée par M. Haller.

Dans une précédente Note (Comptes rendus, t. 158, p. 708), j'ai indiqué la préparation du diol

$$CH^2OH - C \equiv C - CH^2 - CH^2 - C \equiv C - CH^2OH$$
.

La fonction glycol de ce corps était bien établie par l'existence d'une diphényluréthane, elle est confirmée par celle d'une diacétine. On obtient celle-ci en maintenant le glycol quelques heures à 100°, après lui avoir ajouté un léger excès d'anhydride acétique; puis, laissant le tout à la même température, on fait le vide pour chasser l'acide et l'anhydride et on laisse refroidir; la masse cristallise alors spontanément. On purifie par dissolution dans le pétrole bouillant; par évaporation à froid d'une solution benzénique l'acétine cristallise en tables. Le point de fusion de ce diéther est 59°-60°.

La nature non saturée du glycol en question découle de son mode d'obtention; elle est établie aussi par ce fait qu'il fixe le brome et l'iode.

L'addition d'une seule goutte de brome au glycol pris solide provoque

<sup>(1)</sup> Ch. Moureu, Annales de Chimie et de Physique, 8° série, t. VII, 1906, p. 541.

une réaction violente; en présence d'une grande quantité de chloroforme on obtient quantitativement la fixation de 4<sup>at</sup> de l'halogène et l'on retrouve ainsi le glycol diéthylénique tétrabromé fondant à 116°, d'où l'on a tiré le glycol biacétylénique en question (*loc. cit.*).

La fixation de 4<sup>at</sup> d'iode en solution chloroformique se fait également bien à froid; on obtient ainsi le glycol diéthylénique tétraiodé C<sup>8</sup>H<sup>10</sup>O<sup>2</sup>I<sup>4</sup>, qui se dépose de ses solutions benzéniques bouillantes, pur et cristallisé,

fondant à 147°, 5-148°, 5.

Tandis que la fixation de plus de 4<sup>at</sup> d'halogène paraît peu facile, celle de 8<sup>at</sup> d'hydrogène est très simple à réaliser en présence de noir de platine. Les résultats auxquels on arrive ainsi sont du même ordre que ceux que j'ai déjà publiés sur des cas analogues.

En solution alcoolique (alcool à 70° G.L.), la fixation d'hydrogène est rapide, mais aucun arrêt n'indique qu'on a fixé 8<sup>at</sup> d'hydrogène; aussi a-t-on interrompu l'expérience arbitrairement quand environ 9<sup>at</sup> ont été absorbés.

Après élimination du platine et du solvant, il est resté un liquide possédant une forte odeur de fruit, qu'on a soumis à la distillation sous pression réduite au bain-marie. On a pu isoler ainsi un liquide bouillant à 193° sous 750<sup>mm</sup>, fondant à — 14° et donnant avec l'isocyanate de phényle un composé très peu soluble dans l'éther de pétrole, cristallisant bien par évaporation de ses solutions dans l'alcool, fondant à 74°. Tous ces caractères appartiennent à l'octanol-1, qui bout à 193° d'après Bischoff, fond à — 15° d'après Franchimont et donne une diphényluréthane fondant à 74° d'après Bouveault et Blanc.

Le produit d'hydrogénation qui ne distille pas sous pression réduite au bain-marie passe à 172° sous 20<sup>mm</sup>, il fond à 62°-63° après cristallisation dans un mélange de benzène et de pétrole. Ces caractères montrent qu'on est en présence du glycol saturé linéaire et biprimaire C<sup>8</sup>H<sup>18</sup>O<sup>2</sup>, que Bouveault et Blanc ont obtenu par hydrogénation du subérate d'éthyle.

J'en ai préparé la diphényluréthane en le mélangeant avec du carbanile, chauffant le tout jusqu'à fusion, puis élevant légèrement la température, la masse se solidifie alors; on purifie par une cristallisation dans l'acétate d'éthyle. Cette diuréthane fond à 172°-172°,5.

L'odeur de fruit signalée tient à peu près sûrement à la présence d'un éther-sel de l'octanol à l'état de traces, probablement l'acétine, l'acide acétique provenant d'une oxydation de l'alcool employé comme solvant, au moment où l'on élimine le platine par filtration.

CHIMIE ORGANIQUE. — Les isomères optiques de l'homonataloine et de la nataloine; leurs transformations réciproques. Note de M. E. Leger, présentée par M. E. Jungfleisch.

J'ai montré (¹) que l'homonataloïne et la nataloïne fournissent chacune trois dérivés pentacétylés isomères. Ces composés, qu'ils proviennent de l'une ou de l'autre des deux aloïnes, se ressemblent énormément : le premier cristallise en octaèdres allongés, le second en aiguilles prismatiques, le troisième est amorphe. Ces dérivés ont été obtenus mélangés en chauffant à 105°-110°, pendant 1 heure, avec l'anhydride acétique et l'acétate de sodium, les aloïnes en question.

Pour la clarté de l'exposition, je désignerai les acétylés cristallisant en octaèdres par la lettre  $\beta$ , les acétylés en aiguilles par  $\gamma$  et les acétylés amorphes par  $\delta$ .

En faisant varier la température, en chauffant, par exemple, à reflux, on obtient des résultats différents; le rendement en acétylés  $\beta$  est diminué, il ne se forme pas d'acétylés  $\gamma$ ; enfin on obtient beaucoup d'acétylés  $\delta$ , lesquels sont accompagnés d'une matière qui communique à leur solution alcoolique une fluorescence bleue.

D'autre part, en chauffant à reflux, pendant 2 heures, les acétylés  $\beta$  avec le mélange d'anhydride acétique et d'acétate de sodium, 80 pour 100 de ces acétylés  $\beta$  sont transformés en acétylés  $\delta$ .

Ce n'est pas tout; en répétant la même expérience avec les acétylés  $\gamma$ , ceux-ci sont transformés en un mélange d'acétylés  $\beta$  et  $\delta$ ; mais, il y a plus, la même transformation peut s'opérer au sein de l'acide acétique à 50 pour 100, maintenu à l'ébullition pendant 1 heure.

Les acétylés  $\beta$  se déposent de l'acide acétique à 50 pour 100 ou de l'alcool en octaèdres anhydres, peu solubles dans l'alcool et l'éther, facilement solubles dans l'acide ou l'anhydride acétique, surtout à chaud. Les cristaux sont incolores ou jaune pâle. La solution acétique, qui est jaune pâle, se colore en rouge par l'ébullition.

La  $\beta$ -pentacétylhomonataloïne fond à 247° (corrigé) en se décomposant; la  $\beta$ -pentacétylnataloïne fond à 245°. Elles sont toutes deux inactives sur la lumière polarisée (solutions acétiques).

Les acétyles y cristallisent de l'alcool absolu en aiguilles prismatiques

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 158, p. 185.

anhydres, incolores ou légèrement jaunes, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, assez solubles à chaud, très solubles, à froid, dans l'acide acétique; les solutions alcooliques sont jaune pâle.

La  $\gamma$ -pentacétylhomonataloïne fond à 199°-200° (corrigé). Son pouvoir rotatoire dans l'alcool absolu  $\alpha_{\rm p} = -54^{\circ}, 2$ .

La  $\gamma$ -pentacétylnataloïne fond à 198° (corrigé). Son pouvoir rotatoire dans l'alcool absolu  $\alpha_p = -53^\circ$ ; dans l'acide acétique,  $-58^\circ$ .

Les dérivés acétylés à sont amorphes, jaunes, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'acide acétique dilué, l'alcool et l'éther.

La  $\delta$ -pentacétylnataloïne a, dans l'alcool absolu, un pouvoir rotatoire  $\alpha_{\rm p} = -56^{\circ}$ , 1, valeur très voisine de celle de l'acétylé  $\gamma$ .

Si l'on se reporte aux formules de constitution des deux aloïnes considérées (loc. cit.), on voit que les différences très nettes qui existent dans les propriétés des acétylés isomères  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  ne peuvent s'expliquer qu'en admettant que des changements se sont produits dans la configuration de l'arabinose-d qui fait partie intégrante de la molécule des aloïnes dont ils dérivent; en d'autres termes, la conclusion qui s'impose, c'est qu'il s'agit ici d'isomères optiques.

S'il en est ainsi, aux dérivés  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  doivent correspondre des aloïnes  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  isomères entre elles. Pour m'en assurer, j'ai préparé ces aloïnes par saponification de leurs dérivés acétylés respectifs. Les pouvoirs rotatoires des aloïnes régénérées, pris dans l'alcool à 60°, à des dilutions voisines de 1 pour 100, sont indiqués dans le Tableau suivant :

			[α] <sub>0</sub> .
	Homonatalo	ine naturelle	-149°,7
β	Homonatalo	ïne	o°; o° (1)
'n			
ò	))	,	. —110°,8; 110°,5
	Nataloïne na	aturelle	—145°
		,	
γ	. »		. —143°,7
ò	»		— 146°

L'examen de ce Tableau fait naître deux hypothèses. On peut se demander si les aloïnes  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  existent, en réalité, dans les dérivés acétylés correspondants ou si, comme M. Tanret (2) l'a observé pour les acétyl-

<sup>(1)</sup> Dans d'autres expériences, j'ai obtenu  $+9^{\circ}$ , 6 et  $+35^{\circ}$ , 5 sans que la raison de ces différences ait pu être établie.

<sup>(2)</sup> Bull. Soc. chim., 3e série, t. XIII, p. 266.

glucoses, la saponification n'aurait pas pour effet de produire une modification inverse de celle qui accompagne l'éthérification. M. Tanret a vu que les trois acétylglucoses donnent à la saponification le même glucose, qui est le glucose ordinaire. Dans cette hypothèse, qui n'a rien d'invraisemblable, les acétylés renfermeraient des aloïnes différentes de celles désignées par les lettres  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ . Pendant la saponification, il se produirait une deuxième métamorphose qui, avec les acétylés  $\gamma$ , irait jusqu'à la régénération des aloïnes primitives, comme l'indiquent les pouvoirs rotatoires; avec la  $\delta$ -acétylhomonataloïne, la métamorphose ne serait que partielle.

Il est cependant un fait qui permettrait de classer à part les acétylés  $\gamma$  et de les considérer comme les véritables éthers acétiques des nataloïnes naturelles. Rappelons, en effet, que ces acétylés  $\gamma$ , chauffés avec l'anhydride acétique, se changent en un mélange d'acétylés  $\beta$  et  $\delta$ ; que, d'autre part, les acétylés  $\beta$ , traités de même, se changent, à leur tour, en acétylés  $\delta$ .

On saisit ainsi le mécanisme de l'action de l'anhydre acétique. Les nataloïnes seraient d'abord éthérifiées pour donner les acétylés  $\gamma$ ; ceux-ci seraient ensuite isomérisés pour donner successivement les acétylés  $\beta$  et  $\delta$ ; ces réactions se produisant en un temps relativement court, on obtiendrait toujours, à 105°-110°, un mélange des trois acétylés isomères.

Transformations réciproques. — Si l'on traite les homonataloïnes et les nataloïnes  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  par l'anhydride acétique, à 105°-110°, en présence d'acétate de sodium, on obtient, non pas un seul dérivé, mais chacune d'elles fournit trois acétylés exactement semblables à ceux qui sont fournis par les aloïnes naturelles, les rendements même sont comparables.

Si ce fait ne semble pas extraordinaire pour les aloïnes  $\gamma$  qui sont identiques aux aloïnes naturelles, il présente un intérêt tout particulier pour les aloïnes  $\beta$  qui en diffèrent notablement par leur pouvoir rotatoire réduit à  $o^o$  ou même inverti.

On ne saurait méconnaître l'intérêt que présentent les transformations que je viens de signaler. Ce passage si facile d'un isomère à l'autre montre quelle plasticité possède la molécule de ces aloïnes et de leurs éthers acétiques.

BOTANIQUE. — Des effets culturaux de l'époque de la taille de la vigne et de leurs rapports avec les effets physiologiques. Note de M. J.-L. VIDAL, présentée par M. Gaston Bonnier.

Les divers travaux publiés sur les effets culturaux de l'époque de la taille sont assez contradictoires.

I. Des expériences variées en 1911, 1912 et 1913 ont permis les observations suivantes: L'époque de la taille modifie peu (hors les cas accidentels, gelées, etc.) le nombre des grappes qui naissent. Avec les tailles d'extrême saison ('), grappes plus vigoureuses, et proportion de grappes entières « filées en vrilles » ou de fleurs avortées isolément nettement inférieure, d'où d'avantage de raisins, plus gros, plus lourds, à grains plus nombreux. Voici, à titre d'exemple, quelques-uns des chiffres consignés:

	Vignes taillées les								
	1er janv.	15 janv.	1er fév.	15 fév.	ior mars.	15 mars.	1ºrayr.	15 avr.	1er mai.
Grappes par pied avant floraison	7,9	8,6	6,4	6,5	8,7	7,4	6,6	6,7	5,ı
Grappes par pied après floraison	5, 7	4,8	5,4	4,9	5,9	5, 2	6,5	7,5	4,2
Perte pour 100 pendant floraison	28	44	18	26	33	16	2	0	20
Poids moyen d'une grappe mûre							ė		
(en gr.)	44	50,7	47,8	44, T	51,7	53	62,9	54,8	56, 8
Longueur moy. de la rafle (en cm)	7,3	))	7,6	»	. , »	))	7,7	'n	n
Nomb. moy. de grains par grappe	53, 3	))	54, г	<b>»</b>	»	))	55,2	»	»
Poids moy. d'un grain (en gr.)	г,43	n	1,43	))	>>	n	ı,43	n	»

La végétation est plus rapide chez les vignes taillées tard et se poursuit plus longtemps comme le montrent les mensurations des sarments aux dates ci-après (moyennes):

```
16 avr. 1<sup>er</sup>mai. 6 mai. 8 mai. 15 mai. 22 mai. 29 mai.
                                                                            8 juin. 14 juin. 23 juin.
                                                                                                                26 juil.
         Taille.
                                                                                                       6 juil.
                                                                    51,5
                                                                             75,1
                                                                                                                 122,3
D'hiver (en cm).....
                                3,6
                                                            29,3
                                                                                     87,6
                                                                                              99,8
                                                                                                       110,2
                                            7,7
                                                   19
                                                    6,3
                                                                    31,7
                                                                             65,5
                                                                                                       103,1
                                                                                                                 118,6
De printemps (en cm)
                                       o
                                             ))
                                                           11,7
                                                                                     71,7
                                                                                              87,4
                          ))
```

La végétation est tantôt diminuée, tantôt augmentée par les tailles de printemps, tout comme par les tailles d'hiver. Mais les variations positives ou négatives ne sont pas absolument désordonnées. On y reconnaît une progression régulière en rapport avec la progression des temps de la taille.

<sup>(1)</sup> L'étude des tailles excessivement retardées (fin avril-mai) n'est pas envisagée ici.

L'ampleur des écarts de temps constatée au débourrement, dans le départ de la végétation des vignes taillées à différentes époques, s'atténue pour les autres phases végétatives jusqu'à la floraison.

Augmentation pour 100 du poids des sarments sur l'année précédente.

•	Vignes taillées les								
	1er janv.	15 janv.	1er fév.	15 fév.	ior mars.	15 mars.	1º avril.	15avril.	1ºº mai.
A Marsville		79	69	72	70	5o	6o	41	
A Crouin	76	76	87	102	112	121	140	$3_2$	24
Nombre de	jours d	de reta	rd par	rappo	rt à la t	aille du	t 1er jan	vier.	
Débourrement		o	I	2	3	4	5	13	19
Floraison	0	0	0	1	I	2	3	4	14

Ainsi, les effets culturaux apparents de l'époque de la taille sont de sens très variable pour la végétation, de sens beaucoup plus constant pour la fructification.

II. Lorsqu'on fait varier l'époque de la taille, deux facteurs de l'évolution annuelle végétative de la vigne varient en dernière analyse, et varient en sens inverse : 1° la quantité des réserves anciennes; 2° la quantité des produits récents de l'activité chlorophyllienne (¹).

L'analyse séparée des effets du premier et du second facteurs sur la végétation et sur la fructification, distinctement, éclaire la différence des résultats sur la vigueur et sur la production.

On sait déjà (²) que des greffons placés sur des sujets taillés tôt (riches en réserves) et tard (plus pauvres), après avoir bourgeonné ensemble avant d'être soudés (2º facteur alors identique), poussent avec plus de vigueur sur les sujets taillés tôt, dès qu'il y a commencement de soudure. Kovessi, d'autre part, a établi (³) que l'abondance de la fructification est liée à l'aoûtement dont la perfection est caractérisée par des cellules riches en amidon, à parois épaisses, c'est-à-dire à réserves abondantes.

En outre, sur des ceps très appauvris en réserves et d'autres décortiqués au collet pour localiser les hydrates de carbone des racines, les fruits, une fois nés, ont peu souffert de la pénurie de réserves, lorsque les feuilles étaient saines. Mais la privation quelque peu prolongée de tout feuillage,

<sup>(1)</sup> Voir notre Note précédente.

<sup>(2)</sup> J.-L. VIDAL, Taille d'hiver des sujets (Rev. de Vitic., 27 mars 1913).

<sup>(3)</sup> F. Kövessi, Comptes rendus, 11 mars et 15 avril 1901.

C. R., 1914, 1° Semestre. (T. 158, Nº 17.)

sur d'autres ceps, a fort éprouve les grappes, dont les fleurs ont avorté en très grand nombre. Au contraire, le défaut d'assimilation, dans tous les cas observés, a toujours diminué la vigueur, comme le défaut de réserves et réciproquement.

Les fruits et la végétation de la vigne profitent donc toujours d'une augmentation dans les tissus des matières hydrocarbonées, que celles-ci appartiennent aux réserves anciennes ou aux produits actuels de l'assimilation. La somme ou résultante de toutes les influences apparaît seule.

La végétation obéit également aux deux facteurs considérés, et le profit qu'elle retire de l'élévation de l'un est annulé par le préjudice que lui cause l'abaissement de l'autre. La vigueur est ainsi maintenue dans une sorte d'équilibre instable, sollicité par les circonstances, tantôt à l'avantage d'une diminution des réserves avec accroissement des matières récemment assimilées, c'est-à-dire des tailles de printemps, tantôt, et peut-être un peu plus souvent, à l'avantage du cas opposé, c'est-à-dire des tailles d'hiver.

La fructification, au contraire, est très sensible à l'une des influences et peu à l'autre. Aussi, la somme ou résultante des deux actions est-elle sans cesse régie par le facteur dont les effets sont ici prépondérants, par la quantité des produits actuels de l'assimilation; elle est ainsi presque toujours favorisée par les tailles d'extrême saison.

Enfin, à égalité d'âge, l'état moins aqueux et la quantité supérieure des produits d'une assimilation plus active des bourgeons, feuilles et fruits des vignes taillées au printemps (†) sont des facteurs de plus grande résistance à l'infection par le Mildiou (2).

L'apparence contraire d'une sensibilité exagérée à l'infection des vignes taillées tard, généralement constatée en 1912, serait seulement imputable à la différence d'âge des organes observés.

BOTANIQUE. — Sur l'apparition de sores et de mycélium de Rouille dans les grains des céréales. Note de M. Jacob Eriksson, présentée par M. Gaston Bonnier.

Dans deux Notes, présentées à l'Académie en 1913, M. E. Beauverie a communiqué ses observations sur l'existence de sores et de mycélium de

<sup>(1)</sup> Voir notre Note précédente.

<sup>(2)</sup> En s'appuyant sur les travaux de M. J. Laurent (Le vigneron champenois, 1910 et 1911).

Rouille dans les grains des céréales et d'autres graminées (¹). L'observateur a émis l'opinion que ces formations possèdent « une importance primordiale au point de vue de la propagation des Rouilles d'une année à l'autre ». En même temps, il « s'étonne que les auteurs n'aient pas mentionné » le fait et sa conséquence.

Incité par cette assertion, je me permets de faire connaître que j'ai observé, décrit et figuré, d'une manière détaillée, les mêmes faits, en 1896, dans l'Ouvrage Die Getreideroste (²), et que j'ai donné et motivé mon opinion sur ce phénomène dans le travail Sur l'origine et la propagation de la Rouille des céréales par la semence (³). On doit regarder ces spores et ce mycélium comme un excès de production anormal ayant lieu de temps en temps, mais n'ayant aucune importance pour le champignon lui-même au point de vue pratique.

En 1911, M. F.-J. Pritchard (4) publiait ses observations, faites dans l'Amérique du Nord, sur l'apparition des sores de la Rouille noire sur des grains de blé américains (*Blue Stem Wheat*, etc.) et sur ses cultures de tels grains rouillés. Il voit, dans les groupes de spores, un agent de grande importance pour l'existence du champignon et pour la réapparition de maladie l'année suivante.

Le Mémoire de M. Pritchard donna naissance à mon article Rostige Getreidekörner und die Veberwinterung der Pilzspezies (5), publié en 1912, Dans cet article, j'ai résumé les raisons que m'ont données de longues études poursuivies pendant plusieurs années sur la question de l'hivernage des Rouilles des céréales, à savoir que des groupes de spores et de mycélium, se trouvant à la surface des grains ou dans leur intérieur, n'ont aucune portée essentielle dans l'économie du champignon. De nouvelles expériences, faites depuis 1912, ont confirmé mon opinion.

Pour juger les conclusions de M. Beauverie dans les Notes citées plus

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 5 mai 1913, p. 1391, et 3 novembre 1913, p. 787.

<sup>(2)</sup> J. Eriksson et E. Henning, Die Getreideroste, ihre Geschichte und Natur, sowie Massregeln gegen dieselben. Stockholm, 1896, p. 195-200, Taf. VII et IX.

<sup>(3)</sup> J. Eriksson, Sur l'origine et la propagation de la Rouille des céréales par la semence (Ann. d. Sc. nat.: Bot., 8° sér., t. XV, 1901, p. 64-66, 104-105, etc., Pl. IV).

<sup>(4)</sup> F.-J. PRITCHARD, The wintering of Puccinia graminis Tritici Er. et H. and the infection of wheat through the seed (Phytopathology, Vol. I, 1911, no 5).

<sup>(5)</sup> J. Eriksson, Rostige Getreidekörner und die Ueberwinterung der Pilzspezies (Centralblatt für Bacteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten, II. Abt., 1912, p. 453-459).

haut, je renvoie à ce que j'ai écrit dans mon article de 1912. Mon opinion n'est en aucune façon modifiée à la suite des Communications de M. Beauverie.

BOTANIQUE. — Sur l'efficacité des germes de rouilles contenus dans les semences des Graminées pour la propagation de la maladie. Note de M. J. Beauverie, présentée par M. Gaston Bonnier.

Quelques auteurs ont signalé l'existence de germes de rouilles dans les semences de Graminées, notamment MM. Eriksson et Henning qui ont décrit et figuré des conceptacles à uredo et à téleutospores dans quelques cas [Die Getreideroste, 1896, Pl. IX, fig. 101-107 (1)]; mais M. Eriksson considère ces faits comme rares et sans intérêt.

Nous avons repris la question et établi les faits suivants que nous aurons l'occasion de développer dans un travail d'ensemble:

- 1º L'existence de mycélium de rouille, de conceptacles à uredo et téleutospores dans les semences de diverses Graminées cultivées ou sauvages est un fait qui peut être, pour certaines espèces de rouilles et de graminées, d'une réelle fréquence.
- 2º Localisation de ces germes dans les fruits nus ou vêtus; rôle protecteur des couches membraneuses immédiatement extérieures à la zone à aleurone.
- 3º L'infestation de la semence peut affecter des cultures couvrant de vastes étendues; les observations de M. Eriksson en Suède et les nôtres en France concourent à établir l'extension géographique de ce phénomène. Nous pouvons apporter aujourd'hui de nouveaux faits à ce sujet : grâce à la précieuse obligeance de M. Fauchère, nous avons pu reconnaître, sur des échantillons fortement rouillés de Blé de Madagascar, le Puccinia triticina et le P. graminis; les épis d'un même lot renfermaient des fruits (nus) qui presque tous portaient au niveau de leur insertion un conceptacle à la fois à uredo et à téleutospores, il était tourné à l'extérieur et ouvert; il s'agissait manifestement du P. graminis; du mycélium irradiait jusqu'à une certaine distance dans le péricarpe qui renfermait aussi un abondant mycélium de noirs. Tous ces mycéliums s'arrêtaient à la couche à aleurone et le reste de la graine restait sain.

<sup>(1)</sup> Voir aussi Eriksson, Rostige Getreidekörner und die Ueberwinterung der Pilzspezies (Centralblatt für Bakteriologie, Bd. XXXII, 1912, p. 453-459).

4º Nous avons pensé qu'il y avait lieu de poursuivre l'étude du rôle de ces germes intraséminaux non au moyen de déductions a priori, mais par des observations et des expériences. Il était permis de formuler l'hypothèse de l'efficacité de ces germes, étant donné, notamment, que l'hibernation par les urédospores à l'air libre sur la plante vivante est aujourd'hui démontrée par divers observateurs (voir Baudys, le dernier en date, 1913); à plus forte raison, semble-t-il, cette hibernation pourra-t-elle s'effectuer sous l'abri protecteur de la semence; toutefois nous avons formellement réservé nos conclusions jusqu'à la vérification des faits. C'est le résultat des expériences annoncées que nous devons publier aujourd'hui, si imparfaits et incomplets qu'ils soient.

Nos expériences ont porté sur le *Puccinia glumarum* de l'Orge, choisi parce que les sores peuvent se déceler à un examen externe du fruit. Ces Orges, abondamment recueillies l'été dernier, furent placées, à l'entrée de l'hiver, dans un grenier attenant au Laboratoire et où la température s'est abaissée jusqu'à — 10°; d'autres échantillons ont été mis en herbier.

Dès fin février nous avons éprouvé la faculté germinative des urédospores intraséminales, autrement dit leur aptitude à propager la maladie. Pour cela : (a) l'enveloppe du grain est arrachée de façon à ouvrir des sores; sous la loupe, des spores sont enlevées et ensemencées en gouttes pendantes mises ensuite à l'étuve à 18°-20°; (b) des grains, dont les sores ont été artificiellement ouverts, sont mis à germer à l'étuve.

Le résultat a été négatif; d'ailleurs l'immense majorité des urédospores paraissent vides de tout contenu. Sur des centaines d'essais, trois germinations nous ont paru être réelles et non imputables à de fausses interprétations (lesquelles peuvent être fréquentes).

Les spores provenant d'échantillons conservés en herbier ont toujours donné des résultats négatifs.

Nous nous sommes alors demandé si, contrairement à l'hypothèse que nous avions émise concernant l'existence dans la semence de conditions particulièrement favorables pour la conservation de ces germes, ils ne se trouvaient pas là, à un moment donné, dans une situation très défavorable; nous voulons parler de l'époque où la graine subit cette déshydratation générale qui précède la vie ralentie, où le péricarpe et les enveloppes se dessèchent; les spores, qui sont en communication avec ces tissus par leur pédicelle et le stroma, ne peuvent-elles en être affectées et tuées en masse?

Quoi qu'il en soit, si l'efficacité de ces germes n'est point démontrée,

les faits négatifs que nous apportons sont insuffisants à établir leur inutilité. Trop confiant dans le résultat final, nous avons commencé trop tard les essais de germination; il faudra les effectuer à partir de la production des sores et les poursuivre jusqu'à disparition de la faculté germinative pour voir quand et pourquoi cette disparition se produit; il faudra aussi varier les conditions d'hibernation: température, humidité, aération, plein air et pièce close, etc. De la récolte en août jusqu'au semis de mars, il y a un délai de 6 ou 7 mois qui dépasse le temps connu pour la durée de vie des urédospores, mais il n'en est pas de même de la récolte au semis d'automne; il y a donc lieu de voir le rôle des germes intraséminaux vis-à-vis des semis d'automne, lesquels donnent lieu parfois à des épidémies de rouille très violentes (comme nous l'avons vu en Lorraine en décembre 1913); ils constitueraient alors une étape pour la propagation à l'année suivante, les spores se conservant vivantes sur les plantules.

Ce sont là autant de points que nous chercherons à résoudre; il est véritablement difficile d'admettre que les germes en question, parfois si extraordinairement abondants, soient sans aucun rôle et s'il faut s'incliner devant les faits, du moins est-il nécessaire de les avoir scrutés le plus complètement possible. Il est vrai que M. Eriksson donne comme argument contre l'efficacité de ces spores internes qu'elles ne voient jamais le jour; cet argument tombe devant l'observation. En effet, au moins pour les fruits vêtus comme nos Orges rouillées, l'explication est très simple : à la germination, la gemmule s'insinue entre la glumelle adhérente et le péricarpe, les décolle, pour ainsi dire, non sans traverser des sores à urédospores, entraînant un certain nombre de celles-ci à sa surface. Si ces spores germent, cela expliquerait bien l'observation faite, par M. Eriksson notamment, que les taches de rouilles apparaissent d'abord sur les extrémités des feuilles de la jeune plante.

En résumé: la question, si importante au point de vue biologique comme au point de vue pratique, de l'efficacité des germes de rouille contenus dans les semences des Graminées pour l'hibernation de la maladie, n'est point tranchée; elle nécessite de nouvelles recherches et doit rester encore d'ordre exclusivement scientifique.

CHIMIE VÉGÉTALE. — Sur les matières azotées du moût de raisin. Note de M. R. MARCILLE, présentée par M. L. Maquenne.

Dans une précédente Note (¹) j'indiquais avoir rencontré certains moûts de raisins exigeant un temps très long, parfois plus de six semaines, pour fermenter complètement. J'en attribuais la cause au manque d'azote assimilable par les levures : certains de ces moûts ne renfermaient que 6<sup>mg</sup> d'azote volatil, tandis que, ordinairement, ils en contiennent de 40<sup>mg</sup> à 150<sup>mg</sup>; de plus, leur fermentation normale s'obtenait aisément par l'addition de sels ammoniacaux.

Ma conclusion était que la levure ne pouvait pas utiliser la matière organique azotée contenue dans ces moûts; je notais cependant que M. Laborde était arrivé à une conclusion différente (²). Il avait observé en effet qu'un moût privé d'azote volatil fermentait presque aussi rapidement qu'un moût témoin.

En présence de ces divergences, j'ai repris mes essais au cours des vendanges de 1913, et, en même temps, j'ai répété les expériences de M. Laborde.

Des moûts étaient privés d'azote volatil par distillation avec de la magnésie calcinée; les sels magnésiens étaient ensuite précipités par du phosphate et du carbonate de potassium, et l'excès de cette dernière substance était éliminé par l'addition d'un excès d'acide tartrique. Le liquide ainsi obtenu était partagé en deux portions dont l'une était additionnée de  $\frac{1}{1000}$  de sulfate d'ammonium; puis les deux échantillons étaient ensemencés avec une goutte d'un moût en fermentation. On suivait la marche de la fermentation d'après la variation de densité du liquide.

Les résultats obtenus sont assez variables et ne permettent pas de conclure à la nécessité de la présence d'ammoniaque. Voici deux des expériences les plus typiques :

Moût de Petit Bouchet.

Densité.	Sans addition.	Avec ammoniaque.
Au début		1065
Après 2 jours		1015
» 4 jours	1010	1007
» 6 jours	1003	1007

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 156, 28 avril 1913, p. 1336.

<sup>(2)</sup> Anh. de l'Inst. Pasteur, 1898, p. 517.

## Moût de Beldi.

	•		Avec
De	ensité.	Sans addition.	ammoniaque.
Au de	ébut	1080	1080
Après	3 jours	1070	1030
<b>&gt;&gt;</b>	5 jours	1050	1009
э	9 jours	1020	1009
»	12 jours	1012	<b>»</b>
))	14 jours	1009	»

Dans le premier cas la fermentation du moût privé d'azote volatil est aussi bonne que celle du moût additionné de sels ammoniacaux, ce qui confirme les observations de M. Laborde. La levure a trouvé dans la matière organique azotée l'aliment nécessaire à son fonctionnement normal.

Pour le moût de Beldi, au contraire, la fermentation est très lente lorsque. l'ammoniaque fait défaut, conformément à mes expériences antérieures.

La substance azotée des moûts n'est donc pas partout la même; son utilisation par la levure semble être d'autant moins facile que la maturation du raisin est plus avancée; vraisemblablement cette matière est alors plus condensée.

J'ai ensuite cherché à me rendre compte des transformations de l'azote pendant la fermentation. Le Tableau suivant montre les variations de l'azote organique et de l'azote volatil dans des moûts à teneurs très diverses en azote:

		Titre lcooligu	Azote du mout		noût Azote du vin		Perte d'azote	
			organique.	volatil.	organique.	volatil.	organique.	total.
	Mourvèdre Bk	o 11,2	192	mg 100	164 <sup>mg</sup>	4 <sup>mg</sup>	$28^{\mathrm{mg}}$	mg 124
2.	» récolté	c	, ,	95	0	,	9	co
	10 jours plus tard	12,6	145	35	108	4	3 <sub>7</sub>	68
3.	Aramon Ma	9,6	474	116	$33_2$	5	142	253
4.	Clairette Bk	13,9	714	70	462	. 8	<b>252</b> '	314
5.	Beldi E	9,8	43o	70	262	2	168	236
6.	» récolté 10 jours							
	plus tard	10,5	250	47	15o	2	100	145
7.	Beldi Ma	12,8	203	10	155	2	48	56
8.	» + ammoniaque	12,8	203	116	183	2.	20	134
9.	Mélange Dj	12,3	166	14	116	2	<b>5</b> 0	62
<b>10.</b>	» + ammoniaque	12,3	166	120	166	2	0	118

Dans tous les cas l'azote volatil disparaît presque complètement; la levure utilise en outre une fraction souvent importante de l'azote organique, fraction qui diminue beaucoup lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque au moût. En résumé, les moûts de raisin renferment de l'azote sous deux états : azote organique fixe et azote ammoniacal ou aminé volatil. Les proportions absolues et relatives de ces deux catégories de matières azotées sont extrêmement variables; comme il a été dit plus haut, il y a diminution de l'azote, organique et volatil, lorsque la maturation du raisin s'achève (moûts 1, 2, 5 et 6). En général, les quantités d'azote assimilable sont largement suffisantes pour assurer la régularité de la fermentation. Il y a cependant des cas où la levure ne trouve pas sous forme convenable tout l'azote nécessaire à son développement; les moûts qui présentent alors une grande résistance à la fermentation sont caractérisés par une faible teneur en azote volatil. Comme je l'ai indiqué, l'adjonction de sulfate d'ammoniaque, à la dose de 50° par hectolitre de vendange, supplée aisément à cette insuffisance.

PHYSIOLOGIE. — Influence des climats et des saisons sur les besoins alimentaires. Note de M. E. Maurel, présentée par M. A. Gautier.

Je crois avoir été un des premiers à m'occuper de l'influence des climats et des saisons sur les besoins alimentaires, et être de ceux aussi qui ont fourni le plus de documents sur cette question. On me permettra donc d'intervenir dans le débat, soulevé par la Note de M. Miramond (¹), même après celle du D<sup>r</sup> Lapicque (²) et quoique je doive arriver aux mêmes conclusions que ce dernier.

Pour l'influence des climats sur les besoins alimentaires de l'homme, je l'ai étudiée dés 1875, et j'ai résumé mes observations en 1901 (3). Depuis j'ai pu confirmer mes conclusions par la pratique et sans y rien changer (4).

<sup>(1)</sup> MIRAMOND DE LAROQUETTE, Variations de la ration alimentaire et du poids du corps sous l'action du rayonnement solaire dans les diverses saisons. Nutrition par la chaleur (Comptes rendus, t. 158, p. 586).

<sup>(2)</sup> Sur l'économie d'aliments réalisable par l'élévation de la température extérieure (Comptes rendus, t. 158, p. 732).

<sup>(3)</sup> Influences des climats et des saisons sur les dépenses de l'organisme chez l'homme. Fixation de la ration dans ces différentes conditions (Archives de Médecine navale, novembre 1900, janvier et février 1901).

<sup>(4)</sup> Voir le troisième Volume de mon Traité de l'alimentation et de la nutrition à l'état normal et pathologique (de la page 135 à la page 226). Paris, Doin; 1909.

En ce qui concerne l'influence des saisons sur ces mêmes besoins, je l'ai étudiée, dans les pays tempérés, sur le cobaye (1) et sur le hérisson (2). Ces expériences ont été publiées de 1899 à 1901.

Mes conclusions générales furent : 1° Qu'aussi bien sous l'influence des climats que sous celle des saisons, et aussi bien pour l'homme que pour les animaux, les besoins alimentaires sont d'autant moindres que la température extérieure est plus élevée; 2° que les besoins alimentaires étaient moindres dans les températures extérieures élevées, parce que ces températures diminuaient les pertes en calorique faites surtout par la surface cutanée.

Or ces conclusions furent aussitôt confirmées par J. Noë sur le hérisson (3), par Charles Richet sur le chien (4) et par Larguier des Bancels

sur le pigeon (5).

Le Dr Lapicque (6), qui avait déjà étudié l'influence des climats sur l'homme dans les pays chauds et qui était arrivé aux mêmes conclusions, a repris plus récemment cette question avec Mme Lapicque (7) sur les oiseaux de volumes différents. Ces nouvelles expériences, outre qu'elles ont confirmé les conclusions précédentes, ont montré que, pour un même écart de température, les variations des besoins alimentaires sont d'autant plus grandes que l'animal est plus petit.

Tous ces travaux conduisent donc à cette conclusion générale, que les besoins alimentaires de l'homme et des animaux sont moins élevés dans les

<sup>(1)</sup> Influence des saisons sur les dépenses de l'organisme chez le cobaye (Soc. Biol., 23 février 1899, p. 149, et 23 décembre 1899). Travail in extenso dans les Archives médicales de Toulouse, janvier et février 1900.

<sup>(2)</sup> Influence des saisons sur les dépenses de l'organisme chez le hérisson (Soc. Biol., 25 mars 1899, p. 229, et 25 avril 1900). Travail in extenso dans le Languedoc médico-chirurgical, janvier et février 1900.

<sup>(3)</sup> J. Noë, Oscillations pondérales des hérissons (Soc. Biol., 11 janvier 1902, p. 37).

<sup>(4)</sup> CHARLES RICHET, Variations suivant les saisons de la ration alimentaire par unité de surface chez le chien. Note communiquée à la Société de Biologie dans la séance du 18, mais publiée avec la séance du 25 janvier 1902, p. 77.

<sup>(5)</sup> LARGUIER DES BANCELS, De l'influence de la température extérieure sur la ration d'entretien chez l'oiseau (Soc. Biol., 8 février 1902, p. 162).

<sup>(6)</sup> LAPICQUE, Étude quantitative sur le régime alimentaire des Abyssins (Soc. Biol., 4 mars 1893), et Étude sur le régime alimentaire des Malais (Soc. Biol., 3 février 1894).

<sup>(7)</sup> Mme et M. Lapicque, Consommation alimentaire d'oiseaux de grandeurs diverses ou fonction de la température extérieure (Soc. Biol., 20 février 1909, p. 289); Échanges chez les homéothermes ou repos en fonction de la grandeur corporelle et de la température extérieure (Ibid., 27 mars 1909, p. 528).

climats chauds et pendant l'été que dans les climats froids et l'hiver. Mes expériences sur le cobaye m'ont même prouvé que l'organisme est si sensible à l'influence de la température extérieure, qu'il suffit d'une différence de 2° pour faire varier les besoins alimentaires. De plus, en comparant les besoins alimentaires des cobayes avec ceux des hérissons, de même poids, j'ai trouvé que, malgré la différence complète de la nature de leurs aliments, à la même température, leurs besoins alimentaires évalués en calories étaient les mêmes.

Les faits observés par M. Miramond de Laroquette viennent donc s'ajouter aux précédents et avec les mêmes conclusions : les cobayes ont moins mangé en été qu'en hiver.

Peut-on, comme le propose M. Miramond, expliquer la moindre quantité d'aliments prise pendant l'été en admettant que les animaux ont absorbé une partie du calorique extérieur, les dispensant de demander ainsi une quantité égale de calorique à leurs aliments? Il me semble que la question ne peut être posée que lorsque la température extérieure est supérieure à celle de l'animal. Le problème serait complexe; néanmoins la question pourrait être discutée. Mais, lorsque la température extérieure est inférieure à celle de l'animal, je crois qu'on ne peut répondre à cette question que par la négative. L'animal est soumis aux lois d'équilibre des températures. Placé dans un milieu moins chaud que lui, il perd de son calorique, toutes conditions égales d'ailleurs, proportionnellement à sa surface et en raison directe de l'écart entre sa propre température et celle de son milieu. Or, dans toutes les expériences sur les climats et les saisons que j'ai citées, y compris celles de M. Miramond, la température de l'homme et des animaux a été supérieure à celle de leur milieu. Hommes et animaux ont donc dû céder de leur calorique à leur milieu, et d'autant plus que leur température propre était plus élevée au-dessus de celle de leur milieu. Ainsi s'explique que, pour remplacer le calorique perdu, ils aient dû augmenter leurs dépenses alimentaires. Les besoins alimentaires, évalués en calories, sont fonction de la perte de calorique faite surtout par la surface cutanée (') et la perte de calorique faite par cette surface devient forcément d'autant

<sup>(1)</sup> D'après A. Gautier, les dépenses totales pour l'adulte moyen étant de 2600<sup>cal</sup>, ces dépenses se répartissent à peu près ainsi : Échauffement des aliments et boissons, 45<sup>cal</sup>; échauffement de l'air inspiré, 80<sup>cal</sup>; évaporation d'eau par la peau, 370<sup>cal</sup>; évaporation de l'eau par les poumons, 190<sup>cal</sup>; radiation cutanée, 1700<sup>cal</sup>; travail intérieur, fonctionnement; petits mouvements et déplacements inconscients (par différence 215<sup>cal</sup>). (Cours de Chimie, t. III, p. 799.)

moindre que la température extérieure se rapproche davantage de celle de l'animal. C'est ainsi que l'ont compris tout ceux qui se sont occupés de cette question.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — Recherches sur la télégonie. Note de M. ÉTIENNE RABAUD, présentée par M. Yves Delage.

Au cours des élevages que je poursuis depuis plus de quatre ans en vue de recherches sur l'hérédité, j'ai été conduit à envisager la possibilité de l'imprégnation des femelles par un premier mâle.

La question est encore fort débattue. Les expériences rigoureusement instituées pour la résoudre concluent nettement contre la télégonie : l'enquête de Cossar-Ewart, celle de Faltz-Fein et Ivanov sont, à ce point de vue, fort remarquables. Par contre, une très grande quantité d'observations dues à des éleveurs ou à des chasseurs donnent des indications dans un sens favorable.

Il m'a donc paru utile de procéder à des expériences nouvelles, organisées de telle sorte que l'imprégnation, si elle se produisait, fut mise en complète évidence.

La connaissance précise du matériel d'expérience est une condition préalable de la plus grande importance. C'est pour ne l'avoir point observée que la plupart des observations d'éleveurs sont franchement suspectes. Sous le nom de race pure, en effet, les éleveurs désignent généralement un ensemble d'individus morphologiquement semblables, et qui, accouplés entre eux, donnent des produits également semblables entre eux et à leurs parents. Les éleveurs ne se préoccupent pas de savoir si cette apparence ne cache pas des origines diverses. Or là gît une cause d'erreur possible. On sait, par exemple, que les souris blanches (') se reproduisant entre elles donnent constamment des albinos purs; mais il suffit de croiser, avec le même mâle gris, plusieurs femelles albinos appartenant à des lignées différentes, pour obtenir, à la deuxième génération, des produits variés, et non comparables d'une femelle à l'autre.

Dans cette diversité, un observateur non prévenu pourra voir, avec de nombreux éleveurs, l'effet d'une imprégnation, tandis que, dans l'uniformité des descendants d'albinos, le même observateur verra, avec Bend

<sup>(1)</sup> Et, sans doute, la plupart des animaux albinos.

et M<sup>lle</sup> Barthelet, une donnée contraire à la télégonie. En fait, ni dans l'une ni dans l'autre éventualité la question n'aura été bien posée.

Pour ma part, opérant avec des souris, j'ai pris dix femelles blanches vierges dont je connaissais l'origine, après m'être assuré que des femelles de la même lignée, accouplées avec des mâles sauvages gris, ne donnent en deuxième génération que des individus gris uniformes et des individus blancs uniformes. J'ai également pris cinq femelles sauvages grises appartenant à une lignée dont je connaissais la descendance pure ou hybride. Toutes ces femelles ont été couvertes une fois ou deux, suivant le cas, par un mâle noir taché de blanc, puis, après mise bas, elles ont été couvertes par un mâle sauvage gris de lignée connue.

Dans ces conditions, si les femelles ont été imprégnées par le mâle panaché nous devons avoir, soit à la première, soit à la deuxième génération, des petits noirs ou panachés, ainsi qu'il arrive chaque fois qu'on accouple avec un mâle sauvage gris une femelle blanche ou une femelle grise descendant d'un parent noir uniforme ou noir panaché. Or, à la première génération, sur une cinquantaine de produits, je n'ai obtenu aucun noir ni aucun panaché; tous étaient gris uniforme. Une portée, toutefois, comprenait trois gris de teinte normale et deux gris très clairs. Le fait a son intérêt. Il prouve que la « dominance » du gris n'est pas absolue et que le noir ou la panachure aurait aussi bien pu apparaître. Mais cette différence de teinte ne saurait être retenue en faveur de la télégonie. Outre qu'il s'agit d'une teinte claire et que le premier mâle, auteur d'une imprégnation supposée, était panaché-noir, je me suis assuré que le père de la portée en question donné des produits analogues avec des femelles vierges; la différence de teinte a, par suite, un sens tout autre. La première génération ne montre donc aucune trace du premier mâle.

Il importait, toutefois, afin de pouvoir conclure, de tenir compte du fait de la « dominance », fréquemment observé dans les croisements. Je devais faire l'hypothèse que, si les souris de première génération n'étaient ni noires ni panachées, celles de la deuxième génération pourraient l'être à un degré quelconque. Il n'en a rien été: les descendants gris des couples dont les femelles avaient été antérieurement fécondées par le mâle panaché noir ont donné des petits blancs et des petits gris, tous uniformes comme à l'ordinaire, pour ce qui concerne les couples blanc × gris, tous gris pur pour ce qui concerne les couples gris × gris.

Ces résultats sont tout à fait probants, puisqu'ils sont obtenus en tenant compte des conditions dans lesquelles peut se produire une disposition

morphologique déterminée. Il est certain que, si les femelles mises en expériences avaient été « imprégnées » par le mâle panaché, l'imprégnation se serait manifestée, sinon à la première, tout au moins à la deuxième génération.

Ainsi, nous sommes de plus en plus inclinés à conclure que la télégonie est un phénomène purement imaginaire. Logiquement, d'ailleurs, on n'en saurait être surpris. En effet, les échanges qui s'établissent entre la mère et le fœtus ne portent que sur des corps gazeux ou des produits solubles; la substance même du fœtus n'entre pas en contact avec celle de la mère, elle ne l'imprègne à aucun titre; or, suivant toute évidence, c'est cette imprégnation seule qui pourrait donner à la substance maternelle quelquesunes des propriétés de la substance fœtale. La constatation est d'autant plus importante que divers biologistes ont actuellement tendance à faire jouer aux ferments un rôle de premier plan dans les phénomènes héréditaires, à donner à ces ferments la valeur des « caractères » morphologiques de l'individu. Nous voyons bien que les ferments solubles interviennent activement dans le métabolisme individuel, mais l'expérience montre que ce ne sont pas eux qui déterminent, qui renferment en quelque sorte, tel ou tel disposition morphologique. La conclusion est particulièrement intéressante dans le cas des colorations pigmentaires, qu'on aurait pu croire tout spécialement réductible à des actions de ce genre.

Ainsi la solution du problème particulier de la télégonie jette un jour utile sur la question du mécanisme de l'hérédité en général.

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — Remarques sur la structure spectrale des corps de la famille des hémoglobines. Note de M. Fred Vlès, présentée par M. Yves Delage.

On sait, depuis les recherches de Dhéré, que le spectre d'absorption des hémoglobines résulte de la superposition de deux spectres élémentaires, l'un propre au radical hématinique, l'autre provenant de la globine. La constitution de la part du spectre qui revient au groupement prosthétique lui-même est beaucoup moins claire; à travers les modifications que subit ce groupement dans les divers dérivés de cette famille, ses bandes spectrales paraissent varier, en nombre comme en position, d'une manière absolument irrégulière; seule, la bande  $\gamma$  (bande de Soret de l'oxyhémoglobine) demeure plus ou moins reconnaissable en raison de son intensité.

L'examen comparatif des spectres des corps de la famille des hémoglobines (quoique à vrai dire on ne puisse encore effectuer cette opération avec toute la précision désirable, en raison des incertitudes qui persistent sur la position exacte de plusieurs bandes), montre un certain nombre de coïncidences remarquables, qui sont vraisemblablement les indices de relations simples susceptibles d'éclairer le problème.

A. On remarque tout d'abord que les positions de certaines bandes semblent plus ou moins nettement fonction les unes des autres. Si l'on série les divers spectres en prenant comme base la bande  $\gamma$ , on peut trouver une autre bande A, qui, d'une manière assez générale, se maintient à une distance approximativement constante de  $\gamma$  ( $\Delta\lambda=125^{m\mu}\pm8$  environ), et paraît par conséquent plus ou moins régulièrement portée vers les grandes longueurs d'onde quand  $\gamma$  se déplace elle-même dans ce sens. En outre, lorsqu'il apparaît une bande rouge B, la bande  $\gamma$  se trouve le plus souvent dans les petites longueurs d'onde (au-dessous de 410 environ). Enfin, dans quelques corps, une bande C peut être définie par la relation  $\lambda_c = \frac{\lambda_A + \lambda_B}{2}$  (1).

Cette relation montrant un rapport harmonique manifeste incite évidemment à chercher des relations générales du type des séries.

B. Effectivement, les spectres peuvent assez bien être représentés par des lois de séries. Si l'on tente de vérifier une expression simple de la forme

$$\lambda_x = \lambda_{\gamma} + n\alpha,$$

 $\lambda_x$  étant la longueur d'onde d'une bande,  $\lambda_\gamma$  celle de la bande  $\gamma$  dans le même corps,  $\alpha$  le module commun des termes successifs et n un coefficient prenant successivement les valeurs entières 1, 2, 3, ... on constate que la plupart des spectres peuvent être assez convenablement représentés par la superposition de deux séries principales, l'une de module  $\alpha_1 = 45$ , l'autre de module  $\alpha_2 = 35$ . Le calcul cadre évidemment d'autant mieux avec l'expérience que le spectre présente plus de bandes.

Il est intéressant de noter que cette expression (1) est assez voisine des premiers termes d'une des lois de Deslandres, relative aux spectres de bandes de l'azote. (Répartition des têtes de bandes :  $\frac{1}{\lambda} = k + an + bn^2$ .)

<sup>(1)</sup> Fred VLES, Comptes rendus Soc. Biol., séance du 25 avril 1914.

## ACADÉMIE DES SCIENCES.

Nous donnons à titre d'exemple les valeurs expérimentales d'un spectre d'hématoporphyrine acide, d'après Schulz, et les valeurs calculées d'après la formule ci-dessus :

Bandes calculées.				Bandes	Bandes calculées.				
Bandes réelles.	$\alpha_1 = 45.$	n.	$\alpha_2 = 35.$	n.		$\alpha_1 = 45$ .	n.	$\alpha_2 = 35$ .	n.
621 602 572	620 575	5 4	605	6	554 538 528	530	3	535	4
564	,	·	570	5	502 γ	<del>=</del> 395	o	500 ·	3

Quelques bandes D sont mal représentées par des valeurs numériques analogues aux précédentes, surtout dans le cas des spectres à petit nombre de bandes, où l'on manque de base suffisante pour un calcul précis. On peut cependant se rendre compte que, pour plusieurs de ces bandes, il n'y a pas incompatibilité avec l'existence d'une relation du même ordre mais de module inconnu.

Il paraît donc ressortir de toutes ces considérations, quelque approximatives qu'elles soient, que les spectres des matières colorantes de la famille des hémoglobines sont probablement reliés à une loi où intervient la superposition d'au moins trois series principales. Quelques termes de ces séries peuvent ne pas être renforcés; quelques autres (γ en particulier) peuvent représenter des valeurs communes à plusieurs systèmes. Il semblerait que la série la plus importante soit celle qui correspond au module 45 : l'examen des principales réactions spectrales laisserait peut-être penser que cette série dépend plus spécialement des noyaux pyrroliques de la molécule, tandis que les autres seraient plutôt en relation avec certaines des chaînes latérales.

HISTOLOGIE. — La région auditive interne de l'organe de Corti. Note de M. Vasticar, présentée par M. Henneguy.

La cellule ciliée interne. — Vue par sa face cochléaire, la cellule ciliée interne, chez le lapin, apparaît composée des éléments suivants :

1. Un anneau périphérique. — L'anneau est constitué par une bande étroite de tissu dense à striation très fine et très serrée (a, fig. 1). Il revêt

vaguement la forme d'un quadrilatère à angles fortement arrondis. Les côtés sont légèrement incurvés vers le centre. Le côté externe forme un cintre plus accentué. Quant au côté interne, il est le plus souvent à peu près rectiligne. Sur un plan tout à fait superficiel les côtés correspondants de deux anneaux contigus arrivent au contact par leur partie médiane. Le diamètre de l'anneau est un peu supérieur dans le sens radial où il mesure  $8^{\mu}$ , 5, tandis qu'il n'atteint que  $7^{\mu}$ , 5 dans le sens spiral. Ces dimensions sont un peu supérieures à celles de l'anneau des cellules ciliées externes qui mesure en moyenne  $6^{\mu}$ , 5, mais sont sensiblement égales à celles du noyau de la cellule ciliée interne (u, c, i, fig. 1) ('). La largeur de la bande annulaire équivaut au douzième environ de l'aire de la cellule.

- 2. Un plateau. De formation cuticulaire, finement et régulièrement granuleux, le plateau est enchâssé dans l'anneau d'une façon étroite, sans la moindre solution de continuité entre ces deux éléments (p, fig. 1). Son épaisseur est variable. Elle est plus considérable au centre qu'à la périphérie et sur son bord interne que sur l'externe. Sa surface supérieure est légèrement excavée, l'inférieure est convexe.
- 3. Une demi-couronne de cils longs. La demi-circonférence externe du plateau donne naissance à une douzaine de cils longs dont l'insertion se fait sur la ligne de jonction du plateau à l'anneau (c, l, fig. 1). Ils forment une demi-couronne dont les extrémités ne dépassent pas le diamètre du plateau dans le sens spiral. Ils sont implantés obliquement et réclinés vers son centre. Leur coloration est très faible, sauf à leur point d'insertion et à leur extrémité qui sont toujours plus vivement teintés. Les extrémités libres des cils en se juxtaposant déterminent la formation d'une ligne pointillée, sinueuse, qui, sur une vue cavalière de l'organe, se projette suivant le diamètre spiral du plateau. On a alors l'illusion d'une insertion directe des cils selon ce diamètre. La projection des cils sur le segment externe du plateau a, en outre, pour effet d'augmenter dans une proportion sensible le degré de coloration de ce segment. Sur une vue de profil, l'ensemble des cils donne une figuration conique parfois très nette (c, l, fig. 2).
- 4. Un bâtonnet long. La partie médiane du bord externe de l'anneau présente un épaississement sur lequel s'élève un bâtonnet long et cylindrique (b, l, fig. 1). Sa longueur égale à peu près celle des cils et son

<sup>(1)</sup> Ces chiffres n'ont qu'une valeur relative.

épaisseur celle de la bande annulaire. Situé, à son origine, en dehors de la ligne d'implantation des cils, il s'incline comme ces derniers vers l'axe du limaçon et apparaît, sur des vues de profil, au milieu de la masse des cils, mais le plus souvent en dedans sous l'aspect d'une tige rectiligne qui tranche par son éclat sur le fond toujours plus ou moins teinté de la préparation (b, l, fig. 2). Sur des coupes tangentielles à la surface, on constate que ce bâtonnet se prolonge vers les parties profondes sous la forme d'un

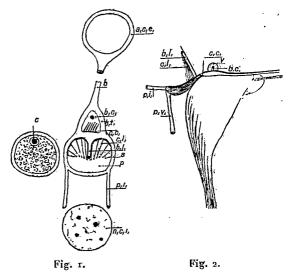


Fig. 1. - Vue cavalière de la cellule acoustique interne.

Fig. 2. - Vue de profil.

Abrév.: a, anneau de la cellule ciliée interne; a, c, e, anneau de la cellule ciliée externe de la r. rangée; b, bandelette externe; b, c, bâtonnet court; b, l, bâtonnet long; b, t, bande triangulaire; c, prolongement vers le bas du bâtonnet long; a, c, cils courts; a, l, cils longs; n, c, i, noyau de la cellule ciliée interne; p, plateau; p, i, prolongement interne de l'anneau; p, v, prolongement vertical de l'anneau; v, vésicule du bâtonnet court.

cordon épais dont la tranche de section montre un point central coloré circonscrit par une zone claire (c, fig. 1). Ce cordon gagne peu à peu vers le centre de la masse granuleuse appendue à la surface inférieure du plateau.

5. Un prolongement externe de l'anneau. — Du côté externe, l'anneau se prolonge en dehors par une bande épaisse de tissu analogue, de forme triangulaire (b, t, fig. 1), dont la base fait corps avec l'anneau et dont les côtés légèrement incurvés se rapprochent progressivement pour venir constituer une bandelette (b, fig. 1) qui se poursuit jusqu'au plateau de la cellule ciliée externe de la première rangée: A ce niveau elle bifurque pour former un nouvel anneau de dimensions un peu moindres qui entoure

le plateau de cette dernière cellule (a, c, e, fig. 1). A son point de jonction à l'anneau de la ciliée interne, la bande a une largeur égale à plus de la moitié du diamètre de cet anneau.

- 6. Une rangée de cils courts, Un peu en dehors de la base du bâtonnet long et parallèlement au côté externe de l'anneau, j'observe sur la bande triangulaire un sillon linéaire au fond duquel s'insère une rangée unique de cils au nombre de six (c, c, fig. 1 et 2). Ils sont très courts et très fins. Leur longueur est d'environ le quart de celle des cils longs. Sur une vue de profil, ils sont à peine visibles même quand ils conservent leur situation normale, car ils sont souvent réclinés dans un sens ou dans l'autre. Quand on les observe à travers la demi-couronne des cils longs ils semblent renforcer la base de ces derniers, mais ce n'est qu'un simple effet d'optique,
- 7. Un bâtonnet court. La partie centrale de la bande triangulaire offre un épaississement qui détermine une certaine saillie au-dessus de la tête des piliers, saillie également triangulaire limitée par une ligne de contour faiblement colorée. Vers l'angle externe de cette saillie s'observe un point assez fortement coloré qu'on reconnaît être, sur des vues de profil, l'extrémité d'un bâtonnet court (b, c, fig. 1 et 2). Ce bâtonnet est plus ou moins enfoui dans les tissus. Il est souvent contenu à l'intérieur d'une vésicule membraneuse à parois très minces qui revêt tantôt la forme d'une demi-sphère à large base d'implantation, tantôt celle d'une sphère à peu près complète dont la hauteur atteint à peu près celle des cils courts (v, fig. 2).
- 8. Des prolongements internes de l'anneau. L'anneau émet dans des plans plus ou moins superficiels des prolongements sous forme de cordons épais dont le centre de la tranche de section est plus coloré et fixe particu-lièrement le rouge et l'hématoxyline. Les uns sont superficiels et sinueux et se poursuivent vers l'axe en suivant l'enveloppe cellulaire (p, i, fig. 1 et 2). D'autres sont verticaux et plus rectilignes et gagnent la profondeur de l'organe (p, v, fig. 2).
- MÉDECINE. Accidents nerveux produits à distance par les projectiles de guerre. Note de M. O. LAURENT, présentée par M. A. Laveran.
- · Ayant noté personnellement, dans les Balkans, plus de 61 eas de paralysie des nerfs par blessure directe, pratiqué environ 60 opérations sur le

système nerveux central ou périphérique, et observé des séries de troubles nerveux divers, je pense que les atteintes du système nerveux sont devenues plus fréquentes dans les guerres modernes. Car, à côté des lésions nerveuses localisées et nettement marquées, il existe toute une série de cas que je range sous la désignation de commotion cérébro-spinale ou mieux d'accidents nerveux produits à distance par les projectiles de guerre, balles et obus. Parmi les commotionnés, de nombreux cas sont attribués à la fatigue, à la simulation ou à la contusion, et sont versés dans la masse des cas légers d'ordre général qui, on le sait, est devenue plus forte dans les guerres modernes.

Dans l'explication de ces phénomènes, il faut tenir compte, en ce qui concerne la balle, des qualités de celle-ci : vitesse, minceur, résistance, rotation et vibration. Ainsi, en Sud-Afrique, plusieurs fois à Tchataldja, et Matignon l'a signalé en Mandchourie, on a observé des cas de mort par inhibition, avec attitude cataleptoïde du cadavre figé en statue, surtout en hiver, sans qu'un organe vital paraisse avoir été atteint par la balle, une telle éventualité se rapprochant de la mort au début de la chloroformisation, et dans laquelle l'autopsie ne révèle pas de lésion bien nette. J'ai observé la surdité par balle traversant la face, en avant des conduits auditifs, sans autre lésion perceptible. Dans un cas de perforation du maxillaire inférieur par balle, le soldat est mort subitement, probablement par atteinte du pneumogastrique. Et l'on peut voir la paralysie du facial par commotion osseuse, sans traversée de ce nerf.

Sur dix opérations de la moelle, j'ai extrait trois fois le projectile du canal vertébral, et j'ai vu, dans certains cas, la moelle traversée par la balle. Mais dans certains autres cas de paralysie des membres inférieurs, il m'a paru évident que la moelle n'avait pas été traversée par la balle: je crois que le projectile a frappé vivement le corps de la vertèbre, en communiquant notamment aux éléments aqueux et incompressibles de la spongieuse ses vibrations, qui se propagent à la corticale de l'os, l'ébranlent et vont ainsi commotionner et paralyser la moelle par cette voie indirecte.

La commotion cérébro-spinale notée dans les batailles, et particulièrement dans l'explosion d'obus, s'accompagne ou non de traces de contusion. Elle peut être légère et se manifester par l'engourdissement, les fourmillements et l'hyperesthésie avec ou sans perte de connaissance, ou être grave, et provoquer l'arrêt des fonctions, le blessé tombant dans la torpeur, inerte, comme s'il était foudroyé et paralysé des quatre membres et des sphincters. J'ai surtout observé ces cas devant Andrinople. Plusieurs présentaient de la rétention d'urine. A la suite de l'indication que j'avais donnée de cette commotion, MM. Pascalis et Clarac ont signalé des cas sans ecchymose.

La guérison est rapide dans de nombreux cas. Mais il peut persister de la paralysie et des troubles mentaux. L'objection de névrose traumatique ne peut être d'emblée rejetée pour tous, mais l'absence de troubles antérieurs et la constance de la production de ces accidents dans les batailles chez des sujets robustes et non tarés permettent de voir une origine directe du mal dans le choc par projectile.

D'autre part, on observe des cas de psychose, d'aliénation mentale, survenus à la suite d'une contusion de la poitrine ou d'une attaque à la baïonnette, sans aucune blessure.

Ainsi, en l'absence de blessure directe ou de contusion d'un degré qui serait adéquat à la lésion, nous pouvons observer toute la gamme de la neuropathologie, depuis le simple étourdissement jusqu'à la paralysie définitive et la mort. Cependant, il est souvent impossible de déterminer la part de chacun des facteurs morbides du combat : trépidation de la balle traversante à grande vitesse, projection ou soulèvement du corps dans l'explosion, vacarme, détonation, souffle de l'obus, ébranlement de l'air par les gaz de l'explosion, contusion par les mottes de terre, prédisposition acquise ou héréditaire, terreur, excitation, fatigue et privations.

Donc, dans le combat, nous n'avons pas seulement à distinguer le choc psychique et le choc physique, mais nous pouvons déterminer dans celui-ci deux modalités: le choc externe dans l'explosion d'obus et le choc interne dans la balle traversante à grandes vibrations.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — L'argent peut-il, à une concentration convenable, exciter la croissance de l'Aspergillus Niger? Note de M. Gabriel Bertrand, présentée par M. E. Roux.

Pour expliquer l'action remarquable exercée sur le développement des végétaux par de très petites quantités de certains éléments, comme le fer, le manganèse, le zinc ou le bore, dont la présence d'ailleurs constante dans l'organisme doit être considérée comme physiologique et, par conséquent, nécessaire, quelques auteurs ont émis l'idée, radicalement différente, que ces éléments interviennent à titre de substances étrangères et toxiques qui, aux doses très faibles où elles se trouvent, limitent leurs effets à une excitation générale des phénomènes de croissance.

Les résultats des recherches systématiques que je poursuis depuis de longues années sur le rôle joué en biologie par les infiniment petits chimiques et, en particulier, par le manganèse, sont en désaccord manifeste avec la théorie de l'excitation toxique. Toutefois, comme celle-ci a été défendue tout récemment encore avec une grande énergie, notamment par Lepierre au sujet du zinc (¹), j'ai cru utile de lui opposer de nouveaux arguments que j'ai choisis, aussi directs que possible, dans l'action de l'argent sur l'Aspergillus niger.

Comme l'a montré Raulin, en 1870, l'argent exerce à l'état dissous, une influence extrêmement nocive sur la moisissure. Si la théorie de l'excitation toxique est vraie, on doit, en opérant avec des solutions argentiques de plus en plus étendues, atteindre un degré de dilution critique auquel le végétal cesse d'être défavorablement affecté, un autre plus grand où la croissance est au contraire excitée, et finir, avec des dilutions extrêmes, par ne plus avoir aucune espèce d'action.

Les expériences que j'ai entreprises en me plaçant à ce point de vue ont été effectuées dans les cuvettes cylindriques en porcelaine, à couvercle de verre, dont j'ai préconisé l'emploi pour les recherches précises sur l'Aspergillus niger (2).

Ces cuvettes avaient 10cm de diamètre et recevaient 1255 de liquide Raulin complet, préparé avec des produits purs. Après une stérilisation d'un quart d'heure à +1250, on y ajoutait, avec une pipette stérile, un volume convenable de solution titrée de nitrate d'argent, préparée au moment même avec de l'eau très pure, préalablement stérilisée et refroidie. On ensemençait ensuite, d'une façon aussi régulière que possible, avec des spores prélevées à l'aide d'un fil de platine à la surface d'une culture récente. Enfin, on plaçait les cuvettes dans une grande chambre thermostat, à l'obscurité, à la température de +35°. Les mycéliums étaient récoltés tous à la fois, lorsque ceux des eultures témoins commençaient à sporuler fortement, c'est-à-dire après 4 ou 5 jours. On les essorait par pression entre des feuilles de papier à filtre et on les séchait à l'étuve jusqu'à poids constant. Les résultats étaient aussi comparables qu'on pouvait l'espérer, car, entre plusieurs témoins ou cultures semblables d'une même série, il n'y avait pas plus de quelques centigrammes d'écart.

Voici, brièvement présentés, les faits essentiels que j'ai observés au cours de ces expériences (3).

L'influence nocive du nitrate d'argent, mesurée par le retard de la germina-

(2) Ibid., 4º série, t. XI, 1912, p. 400.

<sup>(1)</sup> Bull. Soc. chim., 4e série, t. XIII, 1913, p. 359.

<sup>(3)</sup> Pour les détails, consulter le Mémoire qui paraîtra ultérieurement.

tion ou la diminution de poids de la récolte, se fait sentir jusqu'à la dilution d'une molécule-gramme dans 1 million de litres, soit M/106 ou 05,0001 environ de métal par litre de liquide nutritif. C'est presque le chiffre trouvé par Raulin. Nous pouvons le considérer comme représentant, à très peu près, la concentration critique au-dessous de laquelle, si la théorie de l'excitation toxique est vraie, il doit en exister une autre favorisant, beaucoup mieux que le liquide témoin, le développement de l'Aspergillus. Les résultats de l'expérience suivante montrent que cette concentration favorable n'est pas, comme dans le cas du manganèse, du zinc et des éléments physiologiques, au voisinage de la concentration critique:

Concentrations	Poids secs
en argent.	des récoltes.
М/104	o, o 1
5 M/ro <sup>5</sup>	0,04
2 M/10 <sup>5</sup>	0,56
M/10 <sup>5</sup>	1,44
5 M/10 <sup>6</sup>	1,70
2 M/10 <sup>6</sup>	1,93
M/106	1,92
5 M/10 <sup>7</sup>	2,17
2 M/10 <sup>7</sup>	2,21
M/10 <sup>7</sup>	2,18
5·M/10 <sup>8</sup>	2,12
2 M/10 <sup>8</sup>	2,08
M/108	2,22
5 M/το <sup>9</sup>	1,92
2 M/10 <sup>9</sup>	2,02
Μ/το <sup>9</sup>	1,97
Témoin	1,93
»	2,03
»	2,18
»	2,22
	~, ~ ~

Germination. — 15 heures après l'ensemencement, la germination est encore nulle dans les quatre premières cuvettes; elle est de plus en plus nette dans les suivantes et, à partir de la huitième, elle est bien partie et identique à celle des cuvettes témoins.

Mais la concentration favorable pouvait être assez éloignée de la concentration critique. J'ai essayé successivement, pour la trouver, jusqu'à la concentration extrêmement petite d'une molécule-gramme dans 10 milliards de trillions de litres ou M/10<sup>22</sup>, concentration à laquelle, d'après la

constante d'Avogadro et Ampère (1), il n'y avait plus, dans les 1256 de liquide nutritif, qu'un nombre absolu d'atomes d'argent (environ 8 ou 9) beaucoup plus petit que celui des spores ensemencées: je n'ai pu, à aucune des concentrations en expérience, reconnaître la moindre accélération de la vitesse de germination ou de croissance, la moindre augmentation de poids des récoltes.

Il devient de plus en plus difficile, à la suite de ces faits, d'adopter la théorie de l'excitation toxique. Pour essayer de défendre cette théorie, on pourrait soutenir, à la rigueur, que les résultats obtenus avec l'argent limitent seulement sa portée aux éléments de toxicité moyenne; mais comment expliquer l'extraordinaire activité du manganèse vis-à-vis de l'Aspergillus niger (²) ou le rôle joué par ce métal dans la formation des spores du même organisme (³)? Comment, surtout, interpréter les notions acquises sur la laccase et sa constitution (⁴)? Cela ne peut se faire aisément, me semble-t-il, que par la théorie physiologique.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — Utilité du zinc pour la croissance de l'Aspergillus niger (Sterigmatocystis nigra V. Tgh.) cultivé en milieux profonds. Note de M. M. Javillier, présentée par M. E. Roux.

L'utilité du zinc pour la culture de l'Aspergillus niger ressort « jusqu'à l'évidence » des expériences de Raulin. Mais une observation ne vaut que pour des circonstances expérimentales bien définies. Aussi a-t-on pu légitimement penser qu'une modification appropriée à la technique initiale pourrait atténuer ou même faire disparaître le caractère d'utilité du zinc.

Une tentative dans cet ordre d'idées a été faite par M. Coupin. Cet auteur cultive la plante en milieu stérile. Dans ces conditions le zinc n'est, dit-il, « d'aucune utilité » pour la moisissure. J'ai montré que cette interprétation n'est pas valable. Même en milieu préalablement stérilisé, le zinc exerce une action remarquable sur le développement de l'Aspergillus niger.

Une autre tentative est faite pour enlever au zinc tout intérêt dans cette question. M. Lepierre admet qu'il suffit de cultiver la plante sur des

<sup>(1)</sup> Voir Perrin, Les atomes, Paris, Alcan, éditeur (1913).

<sup>(2)</sup> Bull. Soc. chim., 4e série, t. XI, 1912, p. 400.

<sup>(3)</sup> Ibid., p. 494.

<sup>(4)</sup> Ibid., 3° série, t. XVII, 1897, p. 619 et 753. Voir aussi ma Conférence au huitième Congrès de Chimie appliquée, tenu à New-York, en septembre 1912.

milieux profonds, dans des conditions telles que le rapport volume du liquide surface libre soit supérieur à 2, pour voir s'évanouir toute action propre du zinc.

Pour ma part, j'ai toujours utilisé des milieux liquides répartis sous de faibles épaisseurs. Raulin a en effet établi que « toutes choses égales d'ailleurs, le développement de la Mucédinée est d'autant plus rapide que le liquide nutritif est moins profond ». Aussi a-t-il toujours expérimenté avec des milieux de faible épaisseur. Il était de bonne méthode expérimentale, pour vérifier l'action attribuée au zinc par Raulin, d'opérer, comme lui-même, avéc des milieux également peu profonds. Voyons cependant si, en augmentant le rapport entre le volume et la surface libre, on aboutira à des résultats opposés.

A. Milieu sans zinc réparti par 100cm² et 250cm³ dans des vases sensiblement cylindriques de 800cm³, hauts de 15cm, larges de 9cm, recouverts par un cristallisoir légèrement soulevé; de l'ouate est interposée entre les bords du cristallisoir et la paroi des vases. Dans quelques récipients, on ajoute \( \frac{1}{2000} \) \( \frac{1}{0000} \) \(

Profondeur des milieux.... 
$$1^{cm}$$
,8 pour  $100^{cm^3}$   $4^{cm}$ ,5 pour  $250^{cm^3}$  Rapport  $\frac{V}{S}$ .....  $1,57$  »  $3,93$  »

Dès le début et pendant toute la durée de l'expérience, quelle que soit la profondeur des milieux, les cultures sans zinc se distinguent par leur aspect, leur faible épaisseur, la rapidité de formation de leurs conidies, des cultures avec zinc. Sur chaque milieu on fait plusieurs récoltes successives jusqu'à ce que chacun d'eux ne produise plus rien (1).

- · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	Poids secs moyen des récoltes :					
	sur	100cm <sup>3</sup> .	sur 2	50cm³.		
1 <sup>re</sup> récolte (4 j.)	0,024 0,00 " " 0,295 2,95	Avec zinc.  1,630 0,00  " " 1,630 16,30	Sans zinc.  9,407 0,114 0,019 0,015 0,00 0,555	Avec zinc.  1,991 1,003 0,444 0,296 0,00 3,734 14,94		
Coefficient par lequel le zinc multiplie les récoltes	5,	5	6,;	7		

<sup>(1)</sup> Sur milieu privé de zinc, l'arrêt des cultures se produit bien avant que le milieu ne soit épuisé. Dans ce liquide devenu impropre à la croissance de l'Aspergillus, il suffit d'ajouter une trace de zinc pour voir se faire une nouvelle et luxuriante culture.

B. Liquide réparti par 200cm3 et 500cm3 dans des matras de 11.

Profondeur des milieux ...  $2^{cm}$ , 7 pour  $200^{cm^3}$   $5^{cm}$ , 5 pour  $500^{cm^3}$  Rapport  $\frac{V}{|S|}$  ... 2 n 4,5 n

Race ensemencée: S.

•	roids sees moyens des recortes :					
	sur	200ств.	sur 50	)()cm³.		
	Sans zinc.	Avec zinc.	Sans zinc.	Avec zinc.		
re récolte (6 j.)	1,060	2,958	ı,560	4,750		
2 <sup>e</sup> » (7j.)	0,140	0,042	1,070	1,727		
3e » (8j.)	0,00	0,00	0,566	0,651		
4 <sup>е</sup> » (12 j.)	· »	»	0,147	ο, 195		
5 <sup>e</sup> » »	<b>»</b>	»	0,00	0,00		
Récolte totale	1,200	3	3,283	7,323		
Récolte rapp. par le calcul			- '			
à 1000 <sup>cm²</sup>		15	6,56	14,64		
tiplie les récoltes		,5	2	, 2		

C. Un même volume de liquide ( $225^{cm^3}$ ) est introduit dans deux types de récipients : les uns larges où la hauteur du liquide est de 1cm,9 et le rapport  $\frac{V}{S}$  de 1,77; les autres étroits où la hauteur du liquide est de 7cm et le rapport  $\frac{V}{S}$  de 6,78. Chacun des récipients est renfermé dans une grande boîte en verre et des dispositions sont prises, dont le détail trouvera place dans un prochain Mémoire, pour que les conditions d'asepsie, d'aération, d'humidité de l'air soient partout équivalentes,

Race ensemencée: S.

			Poids secs moyens des récoltes :				
			sur milieux étalés.		sur milieux profonds.		
			Sans zinc.	Avec zinc.	Sans zinc.	Avec zinc.	
I re	récolte	(4j.)	1,391	4,-188	o,399	1,327	
$2^e$	»	(4j.)	0,199	0,00	0,208	0,542	
3e	»	$(5 j.) \dots$	0,019	»	0,170	0,493	
4e	n	$(4j.)\dots$	0,00	»	0,144	0,449	
$5^{e}$	'n	(5j.)	» ·	»	0,110	0,289	
$6^{e}$	»	(6 j.)	»	» ·	0,151	0,270	
7°	))	$(7 j.) \cdots$	» ·	» ·	0,128	0,173.	
8e	))	$(7 j.) \dots$	»	»	0,091	0,084	
$9^{e}$	))	(8 j.)	<b>»</b>	<b>»</b>	0,060	0,032	
I O <sub>e</sub>	»	(8 j.)	»	))	0,041	0,00	
IIe	<b>»</b>	(8 j.)	»	»	0,030	, »	
I 2e	<b>»</b>	(8 j.)	»	»	0,00	»	
Récolte totale			1,609	4,188	1,532	3,659	
Kéc	olte rapj	portée à 1000 cm³	7,14	18,59	6,80	16,24	
Goefficients			2,6		2,4		

.D. Liquide nutritif réparti dans des vases sensiblement cylindriques par 50cm et 125cm³:

Profondeur des milieux ......  $1^{\text{cm}}$ , 6 pour  $50^{\text{cm}^3}$   $3^{\text{cm}}$ , 9 pour  $125^{\text{cm}^3}$  Rapport  $\frac{\text{V}}{\text{S}}$  ...... 1,7 » 4,07 »

Le dispositif expérimental était analogue au précédent. On a donné, comme aliment hydrocarboné, de l'acide succinique. Race ensemencée : S.

	Poids secs moyens des récoltes				
	sur 50cm³.		sur 125cm³.		
المراجع	Sans zine.	Avec zinc.	Sans zinc.	Avec zinc.	
re récolte (6 <sup>j</sup> ,5)	0,090	0,452	0,114	0,392	
$2^{e}$ » $(7^{j},5)$	presque nulle	0,012	0,076	0,432	
3e » (12 j.)	» .	0,00	0,020	0,238	
4e »	<b>»</b>	D :	0.,00 -	0,050	
Récolte totale	o, ogo	0,464	0,210	1,112	

9,28

1,68

En milieux assez profonds pour que le rapport  $\frac{V}{S}$  soit supérieur à 2 (de 3,9 à 6,7) le zinc a donc exercé, sur la croissance de l'Aspergillus expérimenté, une influence aussi remarquable qu'en milieux de faible épaisseur. Ainsi demeure l'intérêt qui s'attache au zinc comme catalyseur biologique.

1,8o

Récoltes rapportées à 1000 cm3.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Synthese biochimique, à l'aide de la glucosidase α, du monoglucoside α du glycol. Note de MM. Em. Bourquelor et M. Bridel, présentée par M. Jungfleisch.

Les recherches que nous avons publiées en août et en novembre (') derniers sur la glucosidification du glycol et de la glycérine par la glucosidase a (ferment de la levure basse séchée à l'air), et dans lesquelles nous nous sommes bornés à suivre attentivement les processus synthétisants sans tenter de séparer les produits formés, ont établi très nettement, pour le glycol, que les meilleures conditions de synthèse biochimique correspondent à une teneur, en cet alcool, d'environ 50g pour 100cm². Aussi, lorsqu'il s'est agi de préparer de grandes quantités du ou des produits de synthèse, de

<sup>(1)</sup> Synthèse biochimique de glucosides d'alcools polyvalents: glucosides α de la glýcérine et du glýcol (Comptes rendus, t. 157, 1913, p. 405 et 1024).

façon à pouvoir en faire l'étude complète, avons-nous opéré dans ces conditions.

Pour cela, on a fait dissoudre 75<sup>g</sup> de glucose-d dans 150<sup>cm</sup> d'eau bouillante. Après refroidissement, on a ajouté et mélangé 37<sup>5g</sup> de glycol, puis 180<sup>cm</sup> d'un macéré aqueux, à 10 pour 100, de levure basse séchée à l'air, et enfin quantité suffisante d'eau distillée pour faire 750<sup>cm</sup>.

Le liquide filtré accusait, au départ de la réaction, pour l=2, une rotation de  $+11^{\circ}$ . On a laissé la réaction se poursuivre pendant 93 jours; les rotations observées ont été les suivantes :

```
Durée..... 9 jours 18 jours 27 jours 41 jours 60 jours 81 jours 93 jours Rotation... +14°48′ 18°12′ 21° 24° 25°52′ 26°32′ 27°
```

Il y avait donc eu une augmentation de la rotation droite de 16°.

Après filtration, le liquide a été porté à l'ébullition, filtré de nouveau, puis additionné de 3<sup>vol</sup> d'alcool à 95<sup>c</sup>, ce qui a amené la précipitation d'une partie des matières apportées par la macération de levure. Ces matières ayant été séparées par filtration, on a distillé l'alcool au bain-marie, puis le glycol à +115°, sous pression réduite, jusqu'à concentration à 100<sup>cm³</sup> environ.

On a dilué à 550° avec de l'eau et ajouté de la levure haute pour détruire le glucose en excès. La fermentation terminée, on a filtré, ajouté du noir animal et porté à l'ébullition. Le liquide filtré de nouveau, augmenté des eaux de lavage, occupait un volume de 600° et accusait au tube de 2<sup>dm</sup> une rotation de + 26°; il était encore assez fortement coloré. On l'a évaporé sous pression réduite jusqu'à 110° et l'on a traité le résidu à l'ébullition, à quatre reprises, par de l'éther acétique, en employant chaque fois 500° de liquide, ce qui a enlevé le glycol restant, en même temps qu'une très faible quantité de glucoside.

Le résidu, évaporé à sec, pesait 57<sup>g</sup>; on l'a dissous à chaud dans 250<sup>cm³</sup> d'alcool absolu. La solution a été filtrée, puis additionnée de 125<sup>cm³</sup> d'éther anhydre. Il s'est fait un dépôt abondant, visqueux, brun foncé. Après 48 heures, on a décanté le liquide éthéro-alcoolique et on l'a additionné encore de 125<sup>cm³</sup> d'éther anhydre. Il s'est fait un nouveau dépôt, mais beaucoup moins foncé que le premier. Après quelques jours de repos à la température du laboratoire, la cristallisation ayant commencé sur deux points en donnant lieu, à chaque endroit, à une masse demi-sphérique pesant près de 2<sup>g</sup>, on a décanté le liquide dans un autre flacon et amorcé. En 48 heures, la cristallisation dans ce flacon était terminée. Les cristaux,

essorés à la trompe, lavés à l'éther anhydre, séchés dans le vide sulfurique, pesaient 7<sup>5</sup>, 50. Ils possédaient un pouvoir rotatoire de + 135°, 08.

Comme ils étaient très hygroscopiques, on a cherché, en les purifiant, à leur faire perdre cette propriété. Pour cela on les a dissous à l'ébullition dans un liquide composé de 1<sup>vol</sup> d'alcool absolu et de 2<sup>vol</sup> d'éther acétique anhydre. On a laissé refroidir, décanté dans un flacon convenable et amorcé. On a obtenu ainsi de très beaux cristaux en aiguilles présentant les caractères d'un produit pur; mais ce produit était encore hygroscopique.

Propriétés du monoglucoside  $\alpha$  du glycol. — Ce dernier produit se présente sous la forme d'aiguilles incolores; il a une saveur très légèrement sucrée; il est très soluble dans l'eau et l'alcool; il est presque insoluble dans l'éther ordinaire et dans l'éther acétique. Son pouvoir rotatoire  $\alpha_D$  a été trouvé égal à  $+ 135^{\circ}$ ,48 (cristaux séchés à  $+ 110^{\circ}$ ).

$$(p=0,7750; v=25; l=2; \alpha=+8^{\circ}24'; t=18^{\circ}.)$$

Il ne réduit pas la liqueur cupro-potassique.

Il est hydrolysé facilement : 1° par l'acide sulfurique étendu bouillant; 2° par la glucosidase α.

1° On a préparé une solution aqueuse renfermant, pour 100cm³, 15,0413 de glucoside et 35 de SO<sup>4</sup>H² qu'on a chauffée en tube scellé, à l'autoclave, à +110°, pendant 2 heures. La rotation a passé de +2°50' à +52' et il s'est formé 05,8350 de glucose. On a reporté le liquide à 110° pendant 1 heure; ce qui n'a amené aucun nouveau changement. L'hydrolyse était donc complète. Or, théoriquement, la proportion de glucose que peut fournir 15,0413 de monoglucoside, CH²OH.CH²O.C⁵H¹¹O⁵ est de 05,8366, tandis que la même quantité de diglucoside en fournirait 05,9711 : le produit obtenu est donc le monoglucoside α.

2° A une solution aqueuse renfermant, pour 100°m³, 25,0824 de glucoside, on a ajouté un volume égal de macéré aqueux de levure basse, séchée à l'air. La rotation a passé de +2°48' à +2°20' en 30 minutes; à +1°16' en 5 heures; à +1°4' en 22 heures et à +56' en 3 jours. A ce moment la quantité de glucose mis en liberté était de 05,7819 pour 100°m³ du mélange, ce qui correspond à l'hydrolyse de 93,45 de glucoside pour 100°.

Un fait intéressant et sur lequel il y a lieu d'insister, c'est que, dans cette synthèse, comme dans celle du glucoside  $\beta$ , on n'a obtenu que le monoglucoside. On comprend, en y réfléchissant, qu'il n'en peut être autrement, la masse de l'alcool étant énorme par rapport à celle du glucose. Il se produit dans ces conditions quelque chose d'analogue à ce qui se passe lorsqu'on ajoute de petites quantités d'alcali à la solution d'un acide bibasique (acide oxalique, par exemple).

Pour obtenir le diglucoside  $\beta$  ou le diglucoside  $\alpha$ , il faudrait opérer en présence d'un grand excès de glucose; employer au moins six fois plus de glucose ( $2^{mol} = 360$ ) que de glycol ( $1^{mol} = 62$ ), expérience assez difficile à réaliser. Par contre, la synthèse d'un diglucoside qui serait  $\alpha$  pour une fonction et  $\beta$  pour l'autre paraît plus aisée. On conçoit, en effet, que si, à une solution du monoglucoside  $\beta$  du glycol dont une des fonctions alcooliques est encore libre, on ajoute du glucose et de la glucosidase  $\alpha$ , ce ferment qui est sans action sur le  $\beta$  fixera du glucose sur la fonction libre. Les changements optiques observés dans des essais effectués d'après cette manière de voir nous ont montré qu'il en est ainsi en effet.

GÉOLOGIE. — La nappe de charriage du Montsech, en Catalogne. Note de MM. Charles Jacob et Paul Fallor, présentée par M. Pierre Termier.

Une excursion commune, effectuée en compagnie de M. René Bourret, dans les vallées de la Sègre et de la Noguera Pallaresa, nous amène à concevoir l'existence, sur le versant méridional des Pyrénées, d'une grande nappe de recouvrement, que nous proposons d'appeler Nappe du Montsech, d'après le nom du massif principal ayant participé au charriage. Cette nappe émerge, au nord de Balaguer et aux environs d'Artesa, sous l'Oligocène discordant du Bassin de l'Èbre. Elle s'est déplacée vers le Nord, suivant au moins 50km, jusqu'à venir buter contre la Zone primaire axiale des Pyrénées, notamment près de Gerri et de Novès. Le choc contre la Zone axiale, dans la bordure de laquelle la Nappe du Montsech va du reste plonger, a produit un contrecharriage vers le Sud, qui correspond à la Nappe des Nogueras de M. Dalloni (1), au moins pour partie de celle-ci.

Le substratum de la Nappe du Montsech est formé par des terrains éocènes, principalement par des poudingues, du type de ceux de Palassou sur le versant Nord, sauf vers le front, où elle chemine sur les grès et schistes rouges, permotriasiques, de la bordure de la zone axiale. La nappe elle-même trouve ses éléments constituants dans la série secondaire et nummulitique du Montsech et de la Conca de Tremp, si bien étudiée par M. L.-M. Vidal et reprise plus récemment, pour le Nord, par M. Dalloni. La Nappe du Montsech enfin est recouverte, en discordance, par les

<sup>(1)</sup> M. DALLONI, Stratigraphie et Tectonique de la région des Nogueras (Bull. de la Soc. géol. de France, 4º série, t. XIII, 1913, p. 243).

terrains oligocènes, progressivement chargés en poudingues vers l'approche des Pyrénées. La base de cette série transgressive est sannoisienne, d'après M. Dalloni ('). Le charriage et la contrepoussée datent donc de la fin de l'Eocène.

Sur la rive gauche de la Sègre, au nord de Balaguer, le Trias de la base de la nappe, accompagné de calcaires liasiques, est plaqué contre le poudingue éocène; tandis que le poudingue se suit jusqu'au défilé de l'Escaléra, la nappe, reposant sur le poudingue, se prolonge à l'ouest de la route de Camarasa; un lambeau traverse la Sègre, en aval de cette dernière localité, dont les abords immédiats permettent d'étudier une fenêtre de calcaires à Alvéolines et de poudingues complètement ceinturés par le Trias de la nappe. Plus au Nord et à l'Est, le Trias qui continue celui de Camarasa repose également sur le poudingue à Foradada et sous la tour d'Artesa; le poudingue se montre en fenêtres, sous le Trias, près d'Alós, de Rubió et jusque dans la colline de Monmagastre. Plus au Nord-Est encore, l'Oligocène masque la nappe sur une grande longueur, dans la vallée de la Sègre; mais en amont d'Oliana, c'est encore sur le poudingue nummulitique de la Sierra Leca que reposent les calcaires crétacés de la Sierra del Turp.

La série charriée, dont l'apparition au Sud et à l'Est est ainsi jalonnée, se redresse au nord d'Alós et d'Alentorn contre la montagne de San Mamet; celle-ci, formée de poudingues, de calcaires et de mollasses éocènes fossilifères, deit être considérée comme une fenêtre; elle est du reste couronnée, au nord-ouest de Clua, par un petit lambeau de Lias, qui rétablit la continuité avec le Montsech de Meya, à partir duquel la nappe présente, dans la région de Tremp, sa plus grande épaisseur conservée.

Une fois franchie la Conca de Tremp, on atteint, au nord d'Orgaña pour la Sègre et de Pobla de Segur pour la Pallaresa, les régions frontales de la nappe. Les têtes anticlinales ultimes font suite à des replis multiples de calcaires liasiques. Dans la vallée de la Sègre, le front se présente sous l'aspect d'un noyau triasique, reposant sur un flanc inverse étiré, mylonitisé, formé de calcaires liasiques et de dolomies mésojurassiques, qui peuvent se suivre sur 3km vers Reuta et Hostalets. Plus au Nord, le pli couché chevauche le Permotrias de la Zone axiale, en même temps qu'il s'encapuchonne dans celle-ci; au-dessus de Novès, en effet, un retour de calcaires dévoniens à Orthocères, avec liséré de base permotriasique, vient recouvrir la tête du pli couché. Dans la vallée de la Pallaresa, au moins sur la rive droite près de Gerri, le front comporte deux plis couchés superposés, analogues à celui de Novès et qui butent aussi, avec encapuchonnement, contre la zone axiale; un revêtement de Permotrias est replié sur ces deux plis et le front du contrecharriage est marqué par une tête anticlinale de Silurien et de Dévonien, plongeant au Sud et englobée dans le Permotrias. Sur la rive gauche, la contrepoussée a la même ampleur; mais elle amène sur le Lias et le Trias une masse beaucoup plus importante de Dévonien fossilifère, qui s'élève dans la direction de Tahus et de la Guardia et va sans doute rejoindre le contrecharriage de Novès.

<sup>(1)</sup> M. Dalloni, Étude géologique des Pyrénées de l'Aragon; Marseille, 1910, p. 341.

Le front du pli déversé vers le Sud n'est autre que le front de la Nappe des Nogueras de M. Dalloni. Nous nous séparons toutefois de notre confrère quant à l'ampleur de la contrepoussée, évaluée à une vingtaine de kilomètres; nous ne pouvons guère lui en attribuer que cinq, au moins près de Gerri, où l'on voit très nettement les terrains dévoniens contrecharriés se redresser verticalement au nord des ravins de Peramea et d'Enseu. Plus au Nord, jusqu'à Rialp, règne un régime de plis, en partie déversés au Sud, formés sans doute aussi en réaction du choc de la Nappe du Montsech, mais distincts de l'encapuchonnement envisagé plus haut.

La Nappe du Montsech, établie par cette Note, vers la surélévation maximum des Pyrénées, de même que les raisons fournies par son existence pour les mouvements au sud de la bordure méridionale de la Zone axiale, trouveront sans doute leur extension sur toute la longueur de la chaîne. Elles contribueront ainsi à justifier l'intéressante interprétation du double déversement apparent des Pyrénées, proposée, dès 1911, par M. Léon Bertrand (¹).

Il importe de noter qu'en outre des mouvements horizontaux antésannoisiens étudiés ici, des plissements postérieurs, de type jurassien, se sont produits en Catalogne, après l'Oligocène.

Comme exemples peuvent être citées les digitations synclinales qui amènent la pénétration des affleurements oligocènes sur toute la limite orientale de la région envisagée, notamment à l'ouest de Baldomá, à l'est de Villanova de Meya, à l'ouest de Biscarri, etc. La colline de Monmagastre n'est autre qu'un brachyanticlinal postoligocène, érodé, montrant en son centre un témoin de la Nappe du Montsech et la curieuse fenêtre mentionnée plus haut. Plus généralement, c'est surtout sur l'emplacement des surélévations oligocènes que, par suite de l'érosion, la nappe et son substratum sont aujourd'hui mis à nu.

PALÉONTOLOGIE. — Sur les Rhinocéridés du bassin de Mayence. Note de M. F. Roman, présentée par M. H. Douvillé.

Jusqu'ici les Rhinocéridés du bassin de Mayence ont été peu étudiés. On a pourtant cité à la base de la série (Sables de Weinheim près Alzey) Præaceratherium (Eggysodon) Osborni Schlosser (= Ronzotherium Reichenaui Deninger) dont le type est conservé au Musée de Mayence.

Plus haut, dans les calcaires qui terminent l'Oligocène (*Hydrobienkalk*), les ossements de Rhinocéridés sont assez fréquents. Les carrières de Buden-

<sup>(1)</sup> L. Bertrand, Sur la structure géologique des Pyrénées occidentales (Bull. de la Soc. géol. de France, 4e série, t. XI, 1911, p. 122).

heim, au nord-ouest de Mayence, en particulier, ont donné de très nombreux débris de ces animaux, qui sont conservés dans les Musées de Francfort-sur-le-Main et de Mayence.

Deux espèces sont associées dans ces calcaires :

- 1º Une grande forme, dont on possède de nombreux ossements et des séries dentaires complètes, me paraît, d'après les caractères de sa dentition se reporter à l'Aceratherium lemanense Pomel, si fréquent dans les assises qui terminent l'Oligocène en France (Gannat, Cindré près Saint-Gérand-le-Puy), en Suisse (Lausanne), en Allemagne (Ulm), etc. Cette détermination est encore un peu provisoire, étant donné que l'on n'a pas trouvé dans le bassin de Mayence de crâne avec les os nasaux;
- 2º Une petite espèce, qui accompagne la précédente dans un certain nombre de gisements.

Cette dernière espèce est représentée, dans les collections du Senckenbergischen Muséum de Francfort, par un squelette entier, remonté par les soins de M. Drevermann, conservateur de ce musée. Dans la même collection, il existe aussi un crâne comprimé de haut en bas, mais dont la dentition est intacte ainsi que la mandibule.

Au Musée de Mayence, une série dentaire supérieure, provenant de Hessler, appartient aussi à la même espèce.

Toutes ces pièces, qui ont été très obligeamment mises à ma disposition par M. Drevermann, se rapportent à l'espèce que j'ai désignée ailleurs sous le nom de Ceratorhinus tagicus (1).

Le squelette de Francfort est le seul spécimen complet de cette espèce, connue jusqu'à ce jour seulement par la dentition.

C'était un animal dont la hauteur était de o<sup>m</sup>, 94 au niveau de la troisième vertèbre cervicale (apophyse épineuse comprise) et la longueur 1<sup>m</sup>, 94, c'est-à-dire de la taille approximative d'un tapir.

Le crâne, relativement étroit et assez allongé, se termine par des os nasaux peu épais, à bords presque parallèles à partir de l'échancrure, et ne s'amincissant que tout à fait à l'extrémité. La surface de ces os est complètement lisse, ce qui démontre que cet animal ne portait pas de corne nasale.

La face occipitale est remarquable par son étroitesse et se rapproche à ce point de vue de certaines espèces d'Acerotherium (A. occidentale Osborn).

<sup>(1)</sup> F. Roman, Le Néogène continental de la basse vallée du Tage (Comm. Serv. géol. Portugal, 1907) et Les Rhinocéridés de l'Oligocène d'Europe (Arch. Muséum de Lyon, 1911).

La dentition supérieure, très homéodonte, est composée de 3 M, de 4 P et d'une incisive en bouton de très petite dimension. Les molaires sont caractérisées par le développement du crochet postérieur, tandis que l'antérieur est plus réduit. Les prémolaires ont un assez fort bourrelet basilaire; les crochets antérieurs et postérieurs sont bien développés, ce dernier est plus volumineux et denticulé.

Les dimensions relevées sur les pièces de Budenheim sont les suivantes :

Squelette monté:

$$P_2 - M_3 = 155^{mm};$$

Crane écrasé:

$$P_2 - M_3 = 176^{mm}$$
,  $P_1 - M_3 = 196^{mm}$ .

Ces mesures, prises sur des spécimens adultes de la même espèce et du même gisement, montrent qu'il y avait des variations de taille assez sensibles, que l'on doit mettre sans doute sur le compte des différences de sexe. Ces dimensions sont tout à fait comparables à celles des échantillons de Celles-sur-Cher et d'Ulm.

La mandibule, peu élevée, est remarquable par son allongement. Les incisives inférieures très allongées sont à section triangulaire, aplaties en dessus, tranchantes sur la face interne et rappellent celles de l'Aceratherium platyodon Mermier. Deux alvéoles indiquent l'existence de deux petites incisives médianes.

Le membre antérieur est allongé; mais tandis que l'humérus est assez robuste, le radius et le cubitus sont relativement grêles. Les métacarpiens, au nombre de trois, sont surtout remarquablement allongés.

Le membre postérieur est peu massif, le bassin peu développé, le troisième trochanter du fémur réduit et placé vers la partie médiane de l'os.

La cage thoracique est moins volumineuse proportionnellement et moins cylindrique que chez la plupart des rhinocéros, ce qui, joint à l'allongement des membres, indique un animal assez agile.

Étant donné l'homéodontie de sa dentition supérieure, il est facile de distinguer cette espèce des Rhinocéridés de petite taille du même niveau tels que Præaceratherium (Eggysodon) Pomeli Roman, de Gannat (A. Croizeti Pomel) dont les prémolaires sont très hétérodontes.

Malgré l'absence de corne nasale, et le développement considérable des incisives inférieures, je pense que cette espèce doit se classer parmi les vrais rhinocéros tridactyles et dans le sous-genre Ceratorhinus Gray, dont elle serait une forme primitive.

Au point de vue spécifique, l'analogie des caractères de la série dentaire supérieure avec la forme du Burdigalien inférieur de Lisbonne, m'engagent à rapporter le Rhinocéros de Budenheim à la même espèce, bien que la taille en soit un peu plus forte. Les ressemblances s'accentuent encore en comparant l'espèce du bassin de Mayence avec les spécimens du Ceratorhinus tagicus mut. ligericus Mayet, de Celles-sur-Cher et avec ceux d'Ulm, qui appartiennent au même niveau.

Stratigraphiquement, le niveau de Budenheim, où a été rencontré l'espèce en question, occupe la partie tout à fait supérieure du *Littorinenkalk* qui termine l'Oligocène du bassin de Mayence et qui est recouvert en discordance par les sables à Dinotherium d'Eppelsheim. La faune de Budenheim ne renferme pas encore d'immigrés miocènes et correspond à celle bien connue de Weisenau qui se trouve à peu de distance et dans laquelle on trouve encore quelques Cainotherium.

La faune de Budenheim est aussi l'équivalent de celle d'Ulm. En France, elle correspond tout à fait à celle de Saint-Gérand-le-Puy et à celle de Pyrimont (Savoie).

La séance est levée à 4 heures et quart.

G. D.

#### BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

## Ouvrages reçus dans la séance du 27 avril 1914.

Institut de France. Académie des Sciences. Notice sur J.-C.-R. Radau, par P. Puseux. Paris, Gauthier-Villars, 1914; 1 fasc. in-80.

Encyclopédie de Science chimique appliquée aux arts industriels, publiée sous la direction de M. C. Chabrié; Tome V : Principes d'analyse et de synthèse en Chimie organique, par M. Hanriot, P. Carré, A. Sevewetz, E. Charabot, A. Hébert. Paris et Liége, Ch. Béranger, 1914; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Le Chatelier. Hommage de M. C. Chabrié.)

Recherches sur l'évolution photochimique des électrolytes, par Marcel Boll.

Paris, Gauthier-Villars, 1914; 1 fasc. in-8°. (Présenté par M. Bouty.)

Ministère du Travail et de la Prévoyance sociale. Statistique générale de la France: Annuaire statistique; XXXIIº Volume, 1912. Paris, Imprimerie nationale, 1913; 1 vol. in-4°.

Philosophie ornementale, par H. Despois de Folleville. Charenton, imp. veuve

Maillèze, 1914; 1 fasc. in-8°.

Sobre algunos problemas de cinética química, per Horacio Damianovich. Buenos-Ayres, Coni Hermanos, 1914; 1 fasc. in-8°.

As radiações ultravioletas e infra-vermelhas, seu estudo e aplicações, por Francisco Trancoso. Lisbonne, 1913; 1 fasc. in-8°.

Bestimmung des Kalkes und der Magnesia in Erzen und Schlacken, von L. Blum. (Extr. de Stahl und Eisen, 1914, nº 12.) Dusseldorf; 1 fasc. in-4°.

La soluzione della quistione sociale, per Ettore Gastaldi. Gênes, 1914; 1 fasc. in-8°. Société des Sciences de Finlande. Acta; t. XLIII, nº 3; t. XLIV, nºs 2 et 6. — Bidrag; t. LXXVI, nos 3 et 5. Helsingfors, 1914; 3 fasc. in-40 et 2 fasc. in-80.

Magnetical, meteorological and seismographic Observations made at the Government Observatories, Bombay and Alibag, in the years 1906 to 1910, under the direction of N.-A.-F. Moos; with appendices. Bombay, 1913; 1 vol. in-4°.

The science Reports of the Tohoku imperial University, Sendai, Japan; second series : Geology; t. I, nos 4 et 5, 1913-1914; 2 fasc. in-40.

Revue médico-pharmaceutique, journal des intérêts scientifiques et professionnels, paraissant le 1er et le 15 de chaque mois; directeur et rédacteur en chef : Pierre Apery; 27e année, 1914, nos 1-3, janvier-mars. Constantinople (Galata); 5 fasc. in-4°.

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

### SÉANCE DU LUNDI 4 MAI 1914.

PRÉSIDENCE DE M. P. APPELL.

# MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

Après le dépouillement de la correspondance, M. le Président s'exprime en ces termes :

MES CHERS CONFRÈRES,

Notre Académie est frappée au cœur. Lundi dernier, notre Secrétaire perpétuel van Tieghem faisait dire au Président que son état de santé l'empêchait de venir à la séance : mardi soir, il était mort.

Depuis une année, van Tieghem était gravement menacé: il le savait, mais il suivait sa route sans défaillance et il occupait régulièrement son poste: le lundi 20 avril, il fit encore le service entier de la séance, procèsverbal, dépouillement de la correspondance, scrutin public. Seuls, les membres du Bureau, ses voisins immédiats, étaient témoins de l'énergie cachée et de la volonté intense qu'il déployait, dans ces derniers temps, pour remplir exactement ses fonctions: dans l'Académie même et dans le public on ne pouvait se douter de cet effort.

Van Tieghem s'acquittait de ses devoirs de Secrétaire perpétuel avec l'intelligence la plus complète des rapports mutuels de toutes les parties de la Science, avec l'autorité que donnent l'élévation du caractère et tout un passé de belles découvertes, mais aussi avec une ponctualité, une bienveillance et une distinction naturelle que vous avez tous appréciées; observateur fidèle des règles et des usages, modeste et ferme, gardien de la courtoisie traditionnelle, silencieux et attentif à tous les incidents de la séance, il était pénétré de respect pour ses hautes fonctions, de considération pour la Compagnie qui l'y avait appelé. Ainsi qu'il l'a dit lui-même

le jour de son installation comme Secrétaire perpétuel, il a voulu être et il a été « le trait d'union, le ciment nécessaire entre les membres d'uné Compagnie aussi différenciée que la nôtre, et qui doit, à cette grande diversité même, la puissance de rayonnement qu'elle exerce dans toutes les directions de la Science, aussi bien à l'étranger que dans notre patrie ».

Philippe van Tieghem naquit à Bailleul, le 19 avril 1839. Son père, Philippe-Dominique van Tieghem, était mort de la fièvre jaune, le 6 janvier 1839, à la Martinique, où il s'était rendu sur un bateau qu'il avait affrété pour le commerce des toiles. Sa mère, née Bubbe, ne put survivre à la douleur qui la frappait. Elle mourut peu d'années après la naissance de son fils Philippe qui était son sixième enfant. Le grand-père de notre confrère, Louis-Bernard-Dominique van Tieghem, né dans les Pays-Bas à Hondshoot, fut nommé, par Napoléon Ier, administrateur d'un des départements français formés alors en Hollande et rendit de grands services aux populations de cette région, auxquelles il cherchait à inspirer l'amour de la France. Ce grand-père, devenu français, rentra avec les armées impériales lorsqu'elles évacuèrent les départements bataves. Le Gouvernement de la Restauration lui donna le poste de receveur des douanes royales à Bailleul, où il se créa d'excellentes relations et où il maria son fils Philippe-Dominique.

Notre futur confrère, Philippe van Tieghem, orphelin dès son plus jeune âge, fut élevé, d'abord par son oncle et sa tante, Paul et Stéphanie Bubbe, et, plus tard, par ses sœurs. C'était, dans la petite ville natale, un milieu de vertus bourgeoises et rigides, que la maison de Paul Bubbe; on s'y montrait fermé aux sollicitations du dehors et même aux simples joies de la famille : le puritanisme y dominait. L'adolescence de Philippe van Tieghem s'écoula dans cette froide solitude, à l'écart des relations coutumières et de la tendresse expansive. Pour égayer la grise monotonie de sa vie, l'enfant n'avait guère que la bibliothèque de son père, ouverte à sa curiosité en éveil, et la sagesse des vieux livres l'inclina de bonne heure vers l'étude. Mis à l'école primaire, il devint l'élève préféré du directeur qui le fit admettre au collège de Bailleul, où il se distingua par de brillantes études : dès la classe de seconde, il obtint le diplôme de bachelier; on devine aisément quel lustre en rejaillit sur le collège et sur le collégien. C'était quelque chose, en 1856, que d'être bachelier. Envoyé ensuite comme boursier au lycée de Douai, pour se préparer à l'École Polytechnique, il fut poussé par ses maîtres à se présenter aussi à l'Ecole Normale supérieure, qui avait exactement le même programme: il y fut reçu second, des son premier concours, en 1858, à la suite d'études très fortes de Sciences mathématiques et physiques.

A l'École Normale, où l'éducation des élèves portait essentiellement sur ces mêmes parties des sciences, van Tieghem fut remarqué, comme un sujet exceptionnel, par ses maîtres Joseph Bertrand et Henri Sainte-Claire Deville. Devenu licencié ès sciences physiques et ès sciences mathématiques, il se spécialisa dans les Sciences physiques et fut reçu agrégé au concours de 1861. Il inaugura alors les fonctions d'agrégé préparateur, que Pasteur avait imaginées pour permettre à des sujets d'élite de rester, pendant deux ou trois ans, dans les Laboratoires de l'École Normale et de s'initier aux méthodes d'investigation scientifique. Il fut admis au laboratoire même de Pasteur, où il fit ses premiers travaux sur la fermentation ammoniacale; son Mémoire, cité comme fondamental dans tous les traités spéciaux, constitua en 1864 sa Thèse de doctorat ès sciences physiques. Pasteur, que ses propres travaux conduisaient peu à peu vers les sciences naturelles, fut frappé des services que pouvaient rendre, dans le développement et dans l'enseignement de ces sciences, des hommes ayant reçu une culture élevée en Mathématiques, en Physique et en Chimie : il poussa alors de jeunes normaliens dans cette voie, nouvelle pour l'époque. L'influence de Pasteur et celle de Decaisne déterminèrent la vocation de van Tieghem, en l'entraînant plus particulièrement vers la science des végétaux,

Van Tieghem a été ainsi le premier de ces naturalistes normaliens, dont il est devenu le type achevé, et qui ont exercé une si heureuse influence sur le progrès des sciences naturelles. Il se fit rapidement une place importante parmi les naturalistes, par un Mémoire sur l'anatomie des Aroïdées, qu'il présenta en 1866 comme thèse pour le doctorat ès sciences naturelles. « C'est, dit Duchartre, un travail considérable, dans lequel abondent les faits soigneusement observés et dont la portée est non seulement anatomique, mais encore physiologique. »

Ces trois branches de la Biologie générale: fermentations, anatomie, physiologie, qui apparaissent dans les premiers travaux de notre savant confrère, furent constamment cultivées par lui et forment la partie principale de son œuvre. Ses Mémoires, marqués au coin de la solide méthode pastorienne, sont rédigés avec une originalité de vues et une élégance d'exposition qui en font des modèles classiques. Je ne puis donner ici qu'un aperçu général sur l'ensemble de cette œuvre qui comprend plus de six cents publications diverses: je me limiterai aux travaux fondamentaux, à ceux qui ont ouvert des voies nouvelles dans la Science.

En ce qui concerne les fermentations, je dois citer l'étude morphologique

et chimique des bactéries et des champignons inférieurs, puis un Mémoire sur la fermentation gallique (1867), enfin une série de recherches sur les Mucorinées, d'après une nouvelle méthode, qui a amené les plus grands progrès dans les travaux sur les microorganismes, et qui est basée sur l'emploi de la cellule van Tieghem, petit cylindre de verre dans lequel on peut faire vivre en culture convenable un champignon ou une bactérie, pour étudier au microscope toutes les premières phases du développement à partir de la spore ou de l'œuf. A la suite de ces recherches sur les Mucorinées, le savant naturaliste fut conduit à étudier les cas les plus inextricables de l'évolution chez les champignons basidiomycètes et ascomycètes. Citons encore les belles expériences et les délicates observations sur l'agent de la fermentation butyrique, le Bacillus Amylobacter, l'un des organismes les plus répandus dans la nature, qui détruit, en les simplifiant, les corps organisés en décomposition : on sait que van Tieghem a retrouvé ce même bacille sur des coupes minces, pratiquées dans des concrétions silicifiées de l'époque carbonifère, montrant tous les détails de la structure du microbe admirablement conservés et prouvant ainsi que le mécanisme biologique des fermentations n'a pas changé depuis ces époques si reculées de l'histoire de la Terre.

La Thèse sur les Aroïdées fut le point de départ des études d'Anatomie, si nombreuses et si étendues, dans lesquelles van Tieghem a développé l'esprit de saine généralisation qu'il devait à l'étude approfondie des Mathématiques et qui lui a permis de découvrir les lois de symétrie dans la structure des organes des plantes. Il mit ainsi en évidence, pour les végétaux, un plan d'organisation, en quelque sorte comparable à celui des animaux, mais presque uniquement accessible par la voie de l'histologie. Il publia ensuite, sur l'anatomie comparée de la fleur, un grand Mémoire, illustré de nombreuses planches, dont l'Académie ordonna l'insertion au Recueil des savants étrangers; il y démontre que, dans tous les cas, la fleur est entièrement formée par un ensemble de feuilles modifiées. Deux Notes publiées en 1870, sur l'anatomie des Santalacées et de la fleur de Gui furent le point de départ d'un vaste ensemble de recherches sur les plantes parasites. C'est de là que dérivent les beaux travaux sur les Thyméléacées (1893) et sur les Loranthacées (1894). Ces recherches conduisirent van Tieghem à appliquer l'anatomie comparée à la classification des végétaux. Jusqu'alors, la classification était basée surtout sur les caractères extérieurs et principalement sur l'examen des fleurs et des fruits; van Tieghem, avec cette sorte de subtilité qui caractérise son talent d'anatomiste, sut déceler les caractères les plus constants et les plus importants qui permettent de déterminer les familles, les genres et les espèces; de telle sorte qu'un observateur, en possession de ces caractères puisés dans tous les organes, peut actuellement déterminer une plante dont il ne possède qu'un petit fragment à l'état vivant, ou même à l'état fossile.

Les recherches physiologiques, dans lesquelles van Tieghem a fait preuve. non seulement d'une remarquable précision expérimentale mais aussi d'un esprit d'invention très développé, se rattachent par divers côtés à ses autres travaux. Il a montré le premier que le grain de pollen d'une fleur peut germer et se développer complètement, en dehors du stigmate et du style, et présenter, en culture sur de la gélose sucrée, une évolution totale qui donne alors naissance à un long tube, parfois ramifié, prenant l'aspect des filaments des champignons inférieurs. Il a obtenu la germination des plantules de graines dont l'albumen naturel est remplacé par une pâte nutritive artificielle, puis il a fait la curieuse découverte de la vie dans l'huile, où certains organismes se développent à l'abri de l'oxygène, fructifient en se modifiant et donnent naissance à des fermentations spéciales. Ses Notes, sur une maladie des pommiers causée par la fermentation alcoolique et sur la production d'alcool dans les tubercules laissés à l'air libre, contribuèrent à faire naître l'idée que la fermentation alcoolique constitue la première phase de la respiration normale, l'alcool se trouvant détruit, à mesure qu'il se forme, parce que l'être vivant est au contact de l'air.

Les beaux travaux de van Tieghem le firent entrer à l'Académie en 1877, à 37 ans, âge tout à fait exceptionnel dans les sciences expérimentales, où les difficultés matérielles des expériences et des observations, l'extrême érudition nécessaire, rendent plus tardive la production originale. A l'Académie, il conserva son même amour passionné du travail, son même enthousiasme scientifique; il continua son existence de bénédictin, vivant dans son laboratoire pour la Science et pour ses élèves, préparé à cette tranquillité monastique, à ces journées recluses par sa jeunesse gravement pensive et solitaire. Aussi son autorité ne fit-elle que grandir. Ses confrères surent apprécier sa simplicité, son affabilité, son dédain de tout bruit et de toute réclame, son désir de conciliation dès que la vérité scientifique n'était pas en jeu. Lorsque le poste de Secrétaire perpétuel pour les Sciences physiques devint vacant, par la mort soudaine de Becquerel, tous les regards se tournèrent vers van Tieghem et un accord unanime se fit immédiatement sur son nom. Van Tieghem rappelait spirituellement cette période de candidature si flatteuse pour lui, en disant qu'il aurait voulu rester candidat

perpétuel. La place nous manque pour énumérer toutes les sociétés savantes qui appelèrent à elles notre illustre confrère.

En même temps que cette magnifique carrière de savant, van Tieghem a eu la plus belle des carrières comme professeur. Dès 1862-1863, il suppléait d'Almeida au Lycée Napoléon (aujourd'hui Henri IV) pour la Physique et la Mécanique : son élève Léauté obtenait le prix de Mécanique au concours général. En 1864, à 25 ans, il succédait à Dalimier dans la maîtrise de conférences de Botanique de l'Ecole Normale supérieure, où il eut comme élèves plusieurs de nos confrères et notamment tout le Bureau actuel. Il fut en même temps, à l'École centrale des Arts et Manufactures, titulaire d'une chaire aujourd'hui supprimée. Il devint ensuite professeur au Muséum d'Histoire naturelle, où, scrupuleux observateur de la règle commune, il comptait demander sa retraite à la fin de cette année scolaire; enfin, en 1808, il fut nommé professeur de Biologie végétale à l'Institut agronomique. Quand, en 1881, fut ouverte, à Sèvres, l'École Normale supérieure de jeunes filles, destinée à préparer des professeurs pour l'enseignement secondaire de l'Etat, le Ministre fit appel à notre confrère, pour lui confier les délicates fonctions de maître de conférences de Botanique, dans cet établissement où tout était à créer et où il fallait donner un enseignement à la fois élémentaire et élevé, réduit aux faits essentiels et aux grandes vues synthétiques.

Dans ces fonctions diverses, van Tieghem s'est montré un admirable professeur : il savait jeter dans ses leçons une clarté méthodique qui en rendait toujours la compréhension facile pour ses auditeurs, émerveillés des horizons qu'il leur ouvrait sur le monde vivant.

Son enseignement s'est répandu dans toutes les universités par ses Ouvrages généraux. Ce fut, d'abord en 1873, la traduction des éléments de Botanique de Sachs, accompagnée de nombreuses notes personnelles du traducteur; puis, en 1885, le grand Traité de Botanique qui fut traduit en plusieurs langues et dont une édition réduite est en usage dans tous les établissements d'enseignement.

Van Tieghem était un homme complet, dans le sens le plus noble du mot: à ses connaissances scientifiques si vastes et si solides, il joignait une éducation classique accomplie. Il était un délicat de la littérature, très au courant du mouvement des lettres. Ces qualités se firent jour dans les éloges académiques de Duchartre, de Claude Bernard, de J.-B. Dumas, qu'il prononça dans trois de nos séances publiques et qui sont des modèles de littérature scientifique, élégante, mais sobre, précise et juste.

Notre confrère apportait dans les relations de la vie courante une grande autorité, sans être autoritaire, beaucoup de fermeté et de douceur. Il avait sa philosophie personnelle, élevée et storque, le culte de la justice, celui de la vérité, et, comme il se plaisait à le dire, « de la vérité une, absolue et sans aucune relativité, aussi bien dans la Science que dans la vie ».

Il aimait travailler seul; mais dans les rares occasions où il lui est arrivé de collaborer, il a été vraiment et simplement collaborateur.

Dans les dernières années de sa vie, il fut un grand et digne vieillard; on a dit justement que sa taille élevée et droite, sa longue impériale blanche, la rosette rouge qui parait sa boutonnière, lui donnaient l'aspect martial d'un général en retraite : et c'était un homme réservé, minutieux et modeste.

Mes chers Confrères, je voudrais avoir réussi à évoquer, devant vous et devant nos successeurs, la noble figure et la belle œuvre de celui que nous pleurons aujourd'hui. Il fut un de ces hommes dont s'honore notre pays, et dont la vie doit être donnée en exemple à la jeunesse de France.

#### M. G. Darboux prend à son tour la parole :

Monsieur le Président,

Permettez à celui qui, parmi nous, a été plus particulièrement le collaborateur de Philippe van Tieghem d'ajouter quelque chose aux paroles de regret et d'admiration que vous venez de prononcer.

Il y a aujourd'hui près de 53 ans que j'avais commencé à connaître M. Van Tieghem. En 1861, j'avais suivi le cours de Botanique qu'il faisait à l'École Normale, durant cette période à jamais mémorable où Pasteur, entouré de quelques jeunes collaborateurs, parmi lesquels se trouvait précisément celui dont nous déplorons la perte, entreprenait cette suite de travaux qui a renouvelé les bases de la médecine. J'étais devenu son ami, son collègue à Sèvres; mais c'est surtout depuis qu'il avait été nommé Secrétaire perpétuel, en octobre 1908, que j'avais pu apprécier toutes les rares qualités qui le distinguaient. Van Tieghem était l'homme le plus modeste, le plus déterminé à se renfermer dans son rôle de savant. Il fallait le voir à l'œuvre, de près, pour reconnaître toute sa valeur, sa bienveillance, son grand bon sens, l'étendue de son esprit, la rectitude de son jugement. Dans la collaboration étroite que j'ai eue avec lui pendant près de 6 ans, j'ai senti s'augmenter encore la sympathie et l'affection que je

lui avais vouée dès le commencement. Van Tieghem a fait honneur à notre Académie, à notre pays, non seulement par ses belles découvertes, mais aussi par le noble exemple qu'il nous a donné d'une vie consacrée tout entière, sans mélange et sans partage, aux recherches scientifiques et aux travaux de l'enseignement. La famille si nombreuse et si distinguée qu'il laisse après lui saura s'inspirer de cet exemple et conserver pieusement le souvenir de celui que nous avons perdu.

#### M. le Président lève la séance en signe de deuil.

ASTRONOMIE. — Sur l'emplacement à donner à l'Observatoire astronomique du mont Blanc. Note de M. Maurice Hany.

L'Observatoire édifié par Janssen, en 1894 et 1895, au sommet du mont Blanc, grâce aux libéralités de généreux bienfaiteurs de la Science, comprenait une lunette de o<sup>m</sup>, 30 d'ouverture, montée en sidérostat polaire, qui a été utilisée par divers astronomes jusqu'au moment où, entraînée et disloquée par le mouvement de progression et le crevassement du glacier sur lequel ses fondations étaient assises, la construction menaça ruine.

En 1908, au lendemain de la mort de l'illustre astronome, une société se fonda, sous la direction de M. J. Vallot, pour mettre en valeur le matériel scientifique déposé dans les édicules échelonnés sur les flancs glacés de la célèbre montagne qui domine Chamonix. Presque immédiatement s'imposa l'obligation de sauver les instruments renfermés dans l'Observatoire, sur le point de disparaître au sein des neiges éternelles et dont la démolition paraissait inévitable depuis quelques années.

La question de la réinstallation de la lunette polaire de Janssen, sur un emplacement convenable, choisi dans le massif du mont Blanc, a été discutée à diverses reprises devant le Conseil de la Société. On parla de la monter auprès de l'Observatoire Vallot, sur le rocher des Bosses, à 4362<sup>m</sup> d'altitude; mais divers motifs firent abandonner cette idée. On proposa également de l'établir sur le sommet de l'aiguille du Midi qui deviendra facilement accessible, après l'ouverture du funiculaire actuellement en construction, entre Chamonix et le col du Midi. Finalement, aucune décision ne fut prise, l'examen définitif de l'affaire ayant été renvoyé après l'inauguration de la ligne.

Entre temps, M. J. Vallot et plusieurs membres du Conseil m'avaient

engagé, en ma double qualité d'astronome et d'alpiniste, à rechercher un endroit favorable à l'installation de la lunette. Me rendant à ces sollicitations, j'ai parcouru plusieurs années durant, pendant la belle saison, le versant français de la chaîne du mont Blanc, rapportant de mes expéditions de nombreux documents photographiques dont l'étude, jointe à mes souvenirs, m'a permis de me faire une opinion sur la meilleure situation à donner au futur Observatoire. La présente Note a pour objet de fournir quelques précisions à cet égard.

Le choix de l'emplacement doit être subordonné aux services que la lunette est appelée à rendre. Si un grand instrument se prête aux observations de tous genres, un instrument de taille moyenne, comme celui de l'Observatoire Janssen, ne peut guère être employé avec fruit que pour des recherches physiques sur le Soleil ou sur les planètes; son ouverture trop faible crée un obstacle qui empêche de l'affecter utilement à l'exploration du champ des investigations stellaires. La nouvelle station astronomique doit donc être choisie de façon que l'on puisse y obtenir de belles images solaires; cette considération doit primer toutes les autres.

A ce titre, il est indiqué d'établir l'instrument dans un glacier ou dans un névé, sur un rocher dépassant peu la couche glacée. Le rayonnement calorifique absorbé par le sol ne peut alors élever sa température au-dessus de zéro; aussi, contrairement à ce qui se passe à l'ordinaire, ce terrain particulier ne déverse-t-il pas de chaleur obscure dans l'atmosphère, quelle que soit l'ardeur des rayons solaires. Dans un pareil emplacement, les mouvements habituels de convection des couches d'air voisines de l'instrument, provoqués par la température, ne sauraient se produire. On écarte ainsi la principale cause perturbatrice des images observées pendant le jour.

Ces considérations m'ont amené à diriger mes recherches dans les grands glaciers qui tapissent le versant français de la chaîne du mont Blanc, savoir : le glacier du Tour, le glacier d'Argentière, le bassin de la mer de Glace, le glacier des Bossons et le glacier de Tré-la-Tête.

Glacier du Tour. — On pourrait installer l'instrument sur la Tète-Blanche (3430<sup>m</sup>), placée à l'est du col du Tour. Les sommités principales qui dominent cette montagne, dans plusieurs directions, ne seraient pas gênantes pour les recherches solaires, ne masquant pas l'horizon à plus de 15° de hauteur. Des rochers, pouvant également convenir à la rigueur, émergent du glacier à quelque distance du pied de l'aiguille du Giénépi; mais une partie du ciel, du Nord à l'Est, y est fortement masquée par cette

aiguille elle-même, par la pointe des Grands et par le massif de l'aiguille du Tour.

Deux voies d'accès assez médiocres, conduisant au glacier du Tour, partent d'Argentière: 1° le chemin dit du Pissoir, qui rejoint la moraine de la rive droite du glacier après un long détour; 2° un sentier en lacets gravissant les pentes de la montagne du Bec-Rouge, dernier contrefort de l'aiguille du Chardonnet, qui se termine par une pente d'éboulis en haut de laquelle on accède, sur la rive gauche du glacier, à la cote 2900<sup>m</sup> environ. Dans l'un et l'autre cas, il y a une assez longue marche à faire sur la neige pour atteindre la Tête-Blanche. La durée totale du trajet est de six à sept heures.

Glacier d'Argentière. — Cet immense glacier est profondément enfermé dans une ceinture de magnifiques aiguilles qui masquent l'horizon presque de tous côtés, à une assez grande hauteur. Aussi faut-il gravir les crêtes, pour dégager le regard. Parmi les rares points accessibles à la moyenne des grimpeurs, il n'y a que le col d'Argentière (3516<sup>m</sup>) auquel on pourrait songer, pour établir l'Observatoire. La vue y est à peine masquée au Sud, à faible hauteur, par quelques pointes des aiguilles rouges du Dolent et le mont Dolent lui-même. Au nord, la masse imposante du Tour-Noir (3836<sup>m</sup>) s'élève à environ 22° au-dessus de l'horizon.

La seule voie d'accès du col, sans difficultés, part d'Argentière. Elle passe par le pavillon de Lognan (2043<sup>m</sup>) où l'on peut séjourner et se ravitailler. La durée du trajet est de 8 à 9 heures.

Rassin de la mer de glace. — Des trois grands glaciers alimentant la coulée de glace qui passe au Montanvert (glacier de Talèfre, glacier de Leschaux, glacier du Géant), le glacier du Géant seul nous a semblé propice à l'installation d'un observatoire solaire. Le rocher du jardin, dans le glacier de Talèfre, est par trop encerclé de hautes montagnes pour qu'on puisse songer à l'utiliser. Du reste, en vue de se mettre à l'abri d'une crue du glacier, très diminué depuis quelques années, il faudrait asseoir la construction assez loin de la limite actuelle de la glace, ce qui compromettrait vraisemblablement le succès de l'entreprise.

Dans le glacier du Géant, trois points ont spécialement frappé mon attention: l'aiguille du Midi (3843<sup>m</sup>), le Gros-Rognon (3558<sup>m</sup>) et le Petit-Flambeau (3435<sup>m</sup>).

J'ai examiné très particulièrement l'aiguille du Midi, parce qu'il en avait

été question au Conseil des Observatoires du mont Blanc. Non seulement j'en ai fait l'ascension, mais je l'ai considérée attentivement sur toutes ses faces. L'impression qui en est résultée a été, pour moi, nettement défavorable. Cette aiguille, du côté du glacier du Géant, offre des à pics de 300m exposés aux rayons du soleil. Vue du glacier des Bossons, elle se présente sous forme d'une immense pyramide granitique de 1000m d'élévation, tournée vers le Sud-Ouest et presque totalement dépourvue de neige. Il n'est pas douteux qu'un pareil monolithe, une fois échauffé, ne donne naissance à des courants d'air ascendants, de nature à altérer considérablement la qualité des images solaires. Je dois ajouter que, si le sommet de l'aiguille me paraît devoir être rejeté, il n'en serait pas de même de l'arête neigeuse qui en descend dans la direction du Nord-Est, au cas où l'on y découvrirait un affleurement de rochers. Malheureusement, l'aspect de l'arête, vue du sommet ou du glacier du Géant, porte à croire que le sol stable est enfoui sous une épaisse couche glacée. On a la même impression, en examinant l'aiguille du Brévent.

Le Gros-Rognon, rocher en plein glacier, émerge du plateau neigeux, descendant en pente douce du col du Midi, à une heure de marche environ. Par sa situation, c'est un point auquel on pourrait songer, pour établir l'Observatoire. Cependant, il y a deux reproches à lui adresser : d'une part, il est très fortement dominé à l'Ouest et au Sud-Ouest par le mont Blanc du Tacul et le mont Maudit; en second lieu, sa face méridionale très inclinée, qui s'élève à une centaine de mètres au moins au-dessus du glacier, est, en général, presque dégarnie de neige en été.

Bien préférable semble la situation du Petit-Flambeau, éminence à peu près complètement enrobée de glace, qui précède le plateau neigeux aboutissant au col du Géant. Là encore, la vue est masquée à l'Ouest par le mont Blanc, mais beaucoup moins qu'au Rognon. D'autre part, grâce à la proximité de l'hôtel du col du Géant (20 à 30 minutes), la question du logement des observateurs et celle des approvisionnements toujours difficile se trouveraient résolues de la façon la plus simple, tandis qu'il faudrait s'en préoccuper dans toute autre station.

Il y a actuellement deux voies permettant d'aborder le glacier du Géant de Chamonix: l'une empruntant la rive droite du glacier des Bossons et aboutissant au col du Midi est à déconseiller à cause des difficultés d'escalade; la seconde, qui passe par le Montanvert, nécessite la traversée des séracs du Géant, colossale cascade de glace présentant des obstacles plus ou moins sérieux, suivant les années. Cette dernière route, constamment

suivie par les caravanes se rendant à Courmayeur, ne se prête guère au transport d'un matériel lourd et encombrant, surtout à la fin de l'été. Fort heureusement, on n'aura plus à la suivre lorsque le funiculaire du col du Midi sera construit.

Glacier des Bossons. — Le glacier des Bossons, qui descend directement du sommet du mont Blanc, dans la vallée de Chamonix, ne présente pas de poste favorable à la fondation d'un observatoire solaire. En dehors du rocher des Bosses, déjà écarté par le Conseil, on n'y rencontre que la crête rocheuse qui s'amorce aux Grands-Mulets, crête beaucoup trop dominée par l'aiguille du Midi, le mont Blanc du Tacul et le dôme du Goûter, pour pouvoir être utilisée.

Glacier de Tré-la-Tête. - On y accède par la route conduisant de Saint-Gervais aux Contamines, village d'où un chemin muletier conduit en deux heures à l'hôtel de Tré-la-Tête (1976<sup>m</sup>). Ce refuge confortable et bien approvisionné précède l'entrée du glacier. Plusieurs points favorables à l'installation d'une station solaire, facilement accessibles, dominent la coulée centrale. Au sud, le premier sommet du mont Tondu ou mieux une chaîne de rochers précédant la calotte glacée de ce sommet. Au nord, des saillies solides sur les crêtes neigeuses descendant de l'aiguille de Bérenger et du dôme de Miage (cinq à six heures de l'hôtel de Tré-la-Tête). Cependant je dois dire que, plusieurs fois contrarié par le mauvais temps, je n'ai pu jusqu'ici reconnaître ces crêtes que de loin : des sommets du mont Tondu, du col infranchissable, du mont Joly et du rocher de la Tournette, près du sommet du mont Blanc, au cours d'une reconnaissance à l'Observatoire Janssen qui fut grandement facilitée grâce à l'aimable hospitalité que je reçus de M. Vallot, à l'observatoire de Bosses. Pour parler avec plus de détails et de certitude de cette arête, j'aurais besoin de la parcourir d'un bout à l'autre.

Quelle que soit l'impression qui en résulterait, mon opinion actuelle est que le futur Observatoire serait en bonne place sur le Petit-Flambeau. C'est la situation qui me paraît offrir le plus d'avantages. Les frais d'établissement y seraient assez restreints, à condition d'attendre l'ouverture du funiculaire du col du Midi, la construction à exécuter pouvant être réduite à des proportions moindres que partout ailleurs, puisqu'il n'y aurait pas à se préoccuper d'aménager des locaux d'habitation. Quant aux facilités d'exploitation, elles seraient aussi complètes que possible, l'hôtel du col du Géant pouvant fournir aux observateurs gîte et subsistance.

Entre le col du Midi et le col des Flambeaux, la marche sur le glacier du Géant ne présente aucune difficulté : le trajet s'effectue aisément en trois heures et le transport des matériaux et de la lunette pourrait être fait en traîneau presque d'un bout à l'autre.

MÉCANIQUE ANALYTIQUE. — Quelques réflexions sur certains résultats de Henri Poincaré concernant la Mécanique analytique. Note de M. Émile Picard.

En relisant pour mon cours de cette année quelques pages célèbres de Henri Poincaré sur la stabilité en Mécanique et sur l'explication mécanique des phénomènes naturels, j'ai été conduit à faire quelques réflexions qui, si simples qu'elles soient, présentent peut-être quelque intérêt.

1. On sait quelle admirable application Poincaré a fait de la théorie des invariants intégraux à la discussion de ce qu'il appelle la stabilité à la Poisson (¹). Prenons d'abord le cas le plus simple, en envisageant le système

(1) 
$$\frac{dx_i}{dt} = X_i(x_1, x_2, \ldots, x_n) \qquad (i = 1, 2, \ldots, n),$$

possédant un invariant intégral

$$\int \cdots \int \mathbf{M} \, dx_1 \, dx_2 \ldots dx_n,$$

positif, c'est-à-dire pour lequel  $M(x_1, x_2, ..., x_n)$  est positif.

On suppose que, pour des positions initiales correspondant à un certain volume, la trajectoire du point  $(x_1, x_2, ..., x_n)$  reste à l'intérieur d'un volume fini V. Poincaré établit que, dans ces conditions, il y a stabilité à la Poisson, c'est-à-dire que, étant considéré un volume  $v_0$  si petit que l'on voudra, il y a des trajectoires qui traversent  $v_0$  une infinité de fois avant et après l'époque zéro. D'une manière encore plus précise, la probabilité pour qu'une trajectoire partant d'un point de  $v_0$  ne traverse pas une infinité de fois  $v_0$  est nulle. La démonstration de ces résultats donnée par Poincaré est

<sup>(1)</sup> Voir le Tome III (Chapitre XXVI) des Nouvelles méthodes de la Mécanique céleste.

merveilleuse par sa simplicité et son élégance. Les applications à des questions de Mécanique analytique sont nombreuses, car pour les équations canoniques on peut prendre M=r; il suffira de citer l'exemple d'un corps pesant mobile autour d'un point fixe.

2. On a supposé implicitement, dans ce qui précède, que M et les X restaient finis dans le volume fini V. Poincaré s'arrête un moment sur le cas où il en serait autrement, mais il resterait ici bien des points à élucider, et notamment celui-ci. Disons qu'il y a choc, quand les X deviennent infinis. Des circonstances très différentes peuvent alors se produire; un cas intéressant est celui où l'on peut faire un prolongement analytique de la trajectoire après le choc, où l'on a, par exemple, quelque chose d'analogue à ce qui se se passe d'après Sundmann dans le problème des trois corps quand deux corps viennent à se choquer (le problème des trois corps ne rentre pas d'ailleurs dans le cas actuel, le volume V n'étant pas fini). Il faut évidemment supposer que l'intégrale (2) étendue au volume V reste finie, et l'on peut alors montrer que le théorème sur la stabilité subsiste à condition d'être généralisé, c'est-à-dire en l'étendant aux trajectoires des points du volume  $v_0$  et à leurs prolongements analytiques, s'il y a lieu de les envisager.

Un exemple très simple est donné par le cas d'un point attiré dans l'espace par un nombre quelconque de points fixes en raison inverse de la puissance  $m^{\text{ième}}$  de la distance. Il y a stabilité si m est inférieur ou égal à six, mais, à partir de m = 7, on ne peut plus rien affirmer.

3. La question devient singulièrement difficile quand V est infini, et ici Poincaré developpe quelques vues hardies qui demanderaient à être approfondies. Supposons que, pour le système (1), on puisse prendre M = 1. En même temps que le système (1), envisageons le système

(3) 
$$\frac{dx_i}{dt'} = \frac{X_i}{P} \qquad (i = 1, 2, \dots, n),$$

P étant une fonction positive de  $x_1, x_2, ..., x_n$ . Si P est convenablement choisi, l'invariant intégral du système (3)

$$\int \cdots \int P dx_1 dx_2 \dots dx_n,$$

pourra avoir un sens, quand l'intégrale est étendue au volume infini V;

c'est ce que nous allons supposer. Les équations (1) et (3) donnent

$$dt = \frac{dt'}{P}$$
, d'où  $t = \int_0^t \frac{dt'}{P}$ .

Les trajectoires correspondant à (1) et (3) sont les mêmes, mais diversement parcourues. Il peut arriver que, pour une valeur finie t'=T, le point s'éloigne à l'infini, et qu'en même temps l'intégrale

$$\int_0^T \frac{dt'}{P},$$

soit infinie. C'est, en quelque sorte, un prolongement analytique des trajectoires de (1) au delà du temps  $t = \infty$ , que propose Poincaré. On peut y parvenir si, pour le système (3), il est possible de définir un prolongement analytique de la trajectoire au delà du temps t' = T. En supposant que toutes les conditions indiquées se trouvent remplies, ce qui pourra être singulièrement difficile à décider, il y aura un théorème de stabilité en l'étendant non seulement aux trajectoires mais aussi à leurs prolongements analytiques.

Un exemple extrêmement simple du type précédent est fourni par le mouvement d'un point repoussé par un point fixe en raison inverse du carré de la distance. On pourra prendre ici

$$P = \frac{I}{(x^2 + y^2 + I)^2}.$$

La nature du prolongement analytique s'aperçoit immédiatement. Le point va à l'infini sur sa trajectoire hyperbolique, et le prolongement consiste à passer d'une branche d'hyperbole à l'autre branche de même asymptote.

4. J'ai tenu à entrer dans quelques détails sur la proposition célèbre de Poincaré concernant la stabilité à la Poisson. Il faut reconnaître que c'est seulement dans le cas du paragraphe 1 que l'on a une conclusion précise permettant d'affirmer réellement la stabilité. Aussi, ce n'est pas sans étonnement que l'on voit le parti que d'éminents physiciens ont cherché à tirer de ce théorème auquel ils donnent la forme générale suivante : un système dynamique, si complexe soit-il, repasse en général une infinité de fois par une configuration aussi voisine que l'on veut de son état initial. D'après ce qui précède, rien n'autorise à énoncer une telle proposition, et les probabilités sont

plutôt pour qu'elle soit inexacte. Pour le moment au moins, l'idée du retour éternel, à laquelle se sont plu tant d'esprits philosophiques, cherche en vain des confirmations dans les théorèmes généraux de la Mécanique analytique, et l'on peut constater une fois de plus la tendance qu'ont à oublier des restrictions gênantes ceux qui veulent philosopher sur l'avenir de l'Univers.

5. Je passe maintenant à une tout autre question. Dans la préface de son livre Électricité et Optique, Poincaré se demande ce que l'on doit entendre par « interprétation mécanique d'un phénomène naturel ». Cette interprétation est ramenée par lui à la possibilité de la formation d'un système d'équations de Lagrange avec un certain nombre de paramètres  $q_1, q_2, \dots, q_n$  que l'expérience atteint directement et permet de mesurer. Dans ces équations figurent l'énergie cinétique T et une fonction des forces U. Cette possibilité étant supposée, on pourra toujours, d'après Poincaré, déterminer p masses  $m_i$  (visibles ou cachés) et leurs 3p coordonnées  $(x_i, y_i, z_i)$  fonctions des q (en prenant p assez grand), de manière que la force vive de ce système de masses soit égale à l'énergie cinétique T figurant dans les équations de Lagrange. L'indétermination est ici très grande, et c'est précisément là qu'en veut venir Poincaré, dont la conclusion est que, si il y a une explication mécanique, il y en a une infinité.

Il faut avouer, dirons-nous, que cette indétermination est même trop grande, car on perd complètement de vue les corps en présence. Ainsi, par exemple, suivant les formes qu'auront l'ensemble des masses partiellement indéterminées  $m_i$ , il pourra y avoir ou non des chocs. Il y a quelque chose de singulier à avoir des explications, où des circonstances analytiques aussi différentes peuvent se présenter. On peut aussi se demander ce que devient la répartition des forces réelles dans les systèmes, en partie arbitraires, auxquels on est conduit. Les vues générales de Poincaré esquissées ci-dessus portent certes la marque de son puissant esprit, mais elles prêtent à bien des difficultés. Il semble que la notion d'explication mécanique ne prenne un sens précis, pouvant d'ailleurs varier de l'une à l'autre, que pour des catégories bien précisées de phénomènes, et peut-être est-il vain de chercher une définition générale. Il n'est pas nécessaire, pour avoir une explication que l'on dira mécanique, d'apercevoir les équations différentielles de mouvements moléculaires, quand rien ne vient en régler l'arbitraire.

# NÉCROLOGIE. — Eduard Suess: l'œuvre et l'homme; par M. Pierre Termier.

Eduard Suess, le doyen de nos Associés étrangers, professeur honoraire de Géologie à l'Université et membre de l'Académie impériale des Sciences de Vienne, s'est éteint doucement, dans la nuit du 25 au 26 avril, à Vienne, en son modeste appartement de l'Afrikanergasse. Il était âgé de 83 ans. Demeuré très valide jusque vers le milieu de 1913, une affection des voies respiratoires accompagnée de troubles cardiaques l'avait, depuis lors, rapidement affaibli; et plusieurs fois déjà, au cours de l'hiver dernier, on avait cru à l'imminence de sa mort. Mais le déclin des forces physiques n'entraînait pas celui de l'intelligence; et je recevais, il n'y a pas trois semaines, une lettre dictée par le malade à sa petite-fille, M<sup>ne</sup> Edith Neumayr, lettre dans laquelle il me disait la grave crise d'où son pauvre corps sortait à peine, et son chagrin de ne pouvoir se remettre à lire et à travailler.

C'est une belle fin, couronnant une vie magnifique. Il meurt, l'œuvre achevée, dans sa famille qui était fière de lui et le chérissait; dans cette ville de Vienne où il a vécu soixante-cinq ans, et dont tous les citoyens, même les plus humbles, connaissent son nom; dans la maison même où il a écrit ses plus beaux livres : et, tout autour de lui, c'était, depuis longtemps, depuis dix ans surtout, une rumeur de gloire, faite des acclamations de tous les géologues et de tous les géographes du monde entier.

Son œuvre est de celles qui ne peuvent pas périr; et je crois bien que, tant qu'il y aura des géologues, ils parleront entre eux d'Eduard Suess. Il a exploré successivement la plupart des domaines de notre science, tour à tour paléontologiste, stratigraphe, tectonicien, auteur, enfin, de cet admirable Antlitz der Erde, dont la publication, commencée en 1883, s'est terminée en 1909. Ses travaux de paléontologie, sur les Brachiopodes et les Céphalopodes, l'avaient signalé, très jeune encore, à l'attention des naturalistes; son étude des formations miocènes du bassin de Vienne est demeurée classique; son livre Die Entstehung der Alpen, publié en 1875, contient en germe toutes les idées qui, depuis cette époque, ont renouvelé la géologie tectonique et ont conduit peu à peu les géologues jusqu'à la synthèse des grandes chaînes de montagnes; mais tout cela n'est rien à côté de l'Antlitz der Erde.

Ce dernier Livre, dont la traduction française, sous le titre La Face de la Terre, vient d'être achevée par M. Emmanuel de Margerie, est un monu-

ment splendide à la gloire des sciences géologiques. C'est le premier essai d'une synthèse générale de toutes nos connaissances sur l'histoire du globe: et, sans doute, aucune synthèse de ce genre ne peut avoir la prétention d'être définitive; mais Eduard Suess a tracé, d'une main vigoureuse, les grandes lignes du visage de la Terre, et cette ferme esquisse ne paraît pas pouvoir être modifiée. Brusquement l'on est passé, grâce à lui, du chaos à l'ordre, des ténèbres à la lumière. Il nous a appris à suivre les phénomènes dans l'espace et dans le temps, à les enchaîner entre eux, à les faire concourir harmonieusement à l'édification de vastes unités architecturales qui, désormais, et pendant des siècles sans nombre, garderont une seule et même histoire. Il nous a donné le sens des mouvements généraux, transgressions et régressions marines, déplacements des lignes de rivages, naissances des volcans et des séismes, longues fractures rectilignes, écrasesement de tout un fuseau de l'écorce terrestre et chevauchement de l'un des bords de la zone écrasée sur l'autre bord, formation d'avant-profondeurs océaniques au pied des grandes rides montagneuses : en un mot, il nous a présenté la Terre entière et nous a enseigné l'art de la regarder et de la comprendre.

Cet homme de génie, qui roulait constamment dans sa pensée les plus vastes problèmes et dont l'érudition tenait du prodige, était le plus simple et le plus modeste des hommes. Aucun maître ne fut jamais plus accueillant, plus affable, moins intimidant, plus prêt à se dévouer, plus ardent à instruire. On n'avait qu'à lui écrire, pour demander un conseil, une indication, un peu de lumière : il répondait sans tarder, dans la langue même dont on s'était servi - car il savait une douzaine de langues -, et par de longues pages, charmantes et lumineuses tout à la fois. Combien de géologues sont venus, comme en pélerinage, à la vieille maison de l'Afrikanergasse, et sont sortis, non seulement l'intelligence éclairée, mais l'âme échauffée au contact de la belle âme du Maître! Combien sont restés ses amis et se sentent maintenant en deuil! Tant que je vivrai, je garderai dans mon souvenir la réunion des géologues des Alpes à Innsbruck, vers la fin du mois d'août de 1912, au cours de l'excursion de la Geologische Vereinigung. Eduard Suess était là, venu tout exprès : et jamais père de famille reçu par ses enfants ne fut plus fêté, plus entouré, plus écouté. Nous sentions tous que c'était la dernière manifestation de son activité scientifique; et notre émotion était profonde, quand nous entendions le vieillard nous parler encore une fois des Alpes, dans ce cadre splendide, par cette fin d'après-midi qui était bien, de toute façon, « le soir d'un beau jour ».

GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE. — Sur certaines congruences spéciales de cercles et de sphères. Note de M. C. Guichard.

Je suppose que les coordonnées  $x_1, ..., x_5$  d'une sphère sont des fonctions de u et de v; on sait qu'il existe une équation

- 
$$A \frac{\partial^2 \theta}{\partial u^2} + 2B \frac{\partial^2 \theta}{Cu \partial v} + C \frac{\partial^2 \theta}{\partial v^2} + 2D \frac{\partial \theta}{\partial u} + 2E \frac{\partial \theta}{\partial u} + F\theta = 0$$

qui admet comme solution  $x_1, x_2, ..., x_5$ . Je me placerai dans les cas où cette équation aux dérivées partielles a ses caractéristiques confondues. On sait que dans ce cas, on peut, par un changement de variables, ramener l'équation à la forme

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial u^2} = A \frac{\partial \theta}{\partial u} + B \frac{\partial \theta}{\partial v} + C \theta.$$

La droite de l'espace à cinq dimensions qui a pour paramètres directeurs  $x_1, x_2, ..., x_5$  décrit (voir ma Note du 16 mars) une congruence asymptotique; je dirai alors que la congruence décrite par la sphère (S) qui a pour coordonnées  $x_1, x_2, ..., x_5$ , est une congruence de sphères asymptotiques. Les coordonnées x, y, z du centre de la sphère S sont

$$x = \frac{x_1}{x_4 + ix_5}, \qquad y = \frac{x_2}{x_4 + ix_5}, \qquad z = \frac{x_3}{x_4 + ix_5}.$$

Ces coordonnées satisfont à une équation de la forme

(2) 
$$\frac{\partial^2 x}{\partial u^2} = P \frac{\partial x}{\partial u} + Q \frac{\partial x}{\partial v};$$

donc, quand u varie seul, le point M décrit une ligne asymptotique de la surface des centres.

Inversement, si M décrit un réseau asymptotique, les coordonnées x, y, z de M sont solutions d'une équation de la forme (2).

Soit 0 une solution de l'équation (2), considérons la sphère S qui a pour centre M et dont le rayon R est donné par la formule

$$2\theta = x^2 + y^2 + z^2 - \mathbb{R}^2$$
.

La congruence de sphère (S) sera asymptotique. L'équation de la sphère S peut s'écrire

$$X^2 + Y^2 + Z^2 - 2Xx - 2Yy - 2Zz + 2\theta = 0.$$

Quand u varie seul, la sphère (S) a pour caractéristique un cercle (C) situé dans le plan

 $X\frac{\partial x}{\partial u} + Y\frac{\partial y}{\partial u} + Z\frac{\partial z}{\partial u} - \frac{\partial \theta}{\partial u} = 0.$ 

Cette congruence de cercles (C) correspond dans l'espace à cinq dimensions à un réseau asymptotique; nous dirons que cette congruence de cercles est asymptotique. L'axe du cercle C est la tangente asymptotique MT; quand u varie seul, le cercle C est rencontré par le cercle infiniment voisin en deux points I et I' situés sur la caractéristique du plan du cercle. Les coordonnées de ce plan sont

$$\frac{\partial x}{\partial u}$$
,  $\frac{\partial y}{\partial u}$ ,  $\frac{\partial z}{\partial u}$ ,  $\frac{\partial \theta}{\partial u}$ .

Comme  $x, y, z, \theta$  sont solutions de l'équation (2), les coordonnées du plan sont solutions d'une équation de la forme (1); donc:

Le plan du cercle enveloppe une surface; le point de contact H est sur la droite II'; quand u varie seul, H décrit une ligne asymptotique; la tangente asymptotique est la droite II'.

Si l'on désigne par  $x_1, \ldots, x_5$  les coordonnées de S, on voit que les points I et I' se trouvent sur les trois sphères qui ont pour coordonnées les quantités x,  $\frac{\partial x}{\partial u}$  et  $\frac{\partial^2 x}{\partial u^2}$ ; en tenant compte de l'équation (1), on voit que les points I et I' se trouvent sur les trois sphères qui ont pour coordonnées les quantités x,  $\frac{\partial x}{\partial u}$ ,  $\frac{\partial x}{\partial v}$ ; I et I' sont donc les points où la sphère S touche son enveloppe.

La loi d'orthogonalité (voir ma Note du 16 mars) y fait correspondre les éléments suivants: 1° la sphère qui a pour centre H et qui passe par les pôles du cercle C; 2° le cercle qui a pour pôles I et I'. Ces congruences de cercles et de sphères sont aussi asymptotiques.

A un réseau et à une congruence asymptotique, harmoniques dans l'espace à cinq dimensions, correspondent, dans l'espace ordinaire, une congruence de cercle et une congruence de sphère asymptotiques qui sont harmoniques. On voit facilement qu'on obtient les sphères harmoniques aux cercles (C) de la façon suivante :

On prend un réseau asymptotique (K) conjugué à la congruence MT formée par l'axe du cercle. La sphère qui a pour centre K et qui passe par le cercle C décrit une congruence harmonique à la congruence C.

On définit de même les congruences de cercles et de sphères conjuguées. On obtient les cercles conjugués à la congruence de sphères S par la construction suivante:

On prend une congruence asymptotique L harmonique au réseau M, décrit par le centre de la sphère. Le cercle qui passe par les points I et I' et qui a pour axe L décrit une congruence demandée.

#### CORRESPONDANCE.

- M. F. Becke, élu Correspondant-pour la Section de Minéralogie, adresse des remercîments à l'Académie.
- M. le Président de L'Association française du Froid invite l'Académie à se faire représenter au *Troisième Congrès du Froid*, qui se réunira à Reims du 15 au 20 octobre 1914.
- M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance:

Le fascicule 1, Tome II, de la Mission du Service Géographique de L'Armée, pour la mesure d'un arc du méridien équatorial en Amérique du Sud: Introduction générale aux travaux géodésiques et astronomiques primordiaux de la Mission. Notices sur ses stations. Atlas.

ASTRONOMIE. — Sur un astrolabe photographique.

Note (1) de M. René Baillaud, transmise par M. A. Bassot.

On sait que, dans l'emploi de l'astrolabe, un défaut de mise au point équivaut à une variation de l'angle du prisme (2).

L'ordre de grandeur de l'erreur commise peut être déterminée expérimentalement de la manière suivante :

<sup>(1)</sup> Transmise dans la séance du 27 avril 1914.

<sup>(2)</sup> M. Chrétien a donné l'explication de ce fait.

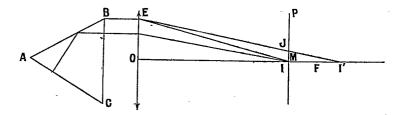
Soit ABC le prisme, préalablement argenté sur deux de ses faces. Je place la troisième face normalement à l'axe optique d'une lunette méridienne de façon que le fil mobile d'ascension droite soit parallèle aux arêtes. J'amène successivement ce fil en coïncidence avec ses deux images, vues par réflexion sur les faces argentées. L'angle du prisme est

$$600+\frac{l_1-l_2}{3n}\tau,$$

où  $l_1$  et  $l_2$  désignent les lectures micrométriques dans les deux cas considérés,  $\tau$  le tour de vis, et n l'indice de réfraction du verre.

La variation de  $\frac{l_1-l_2}{3n}\tau$  mesure donc celle de l'angle du prisme. On peut l'obtenir théoriquement de la manière suivante :

Soient O le centre optique de l'objectif, F son foyer, I le fil mobile supposé situé



sur l'axe optique, I' l'image de ce fil, r le rayon de l'objectif, IJ la trace sur le plan du réticule du faisceau lumineux relatif à l'image l', l' = 2 d.

Si l'on fait l'hypothèse que tout se passe comme si l'on pointait le milieu M de IJ, la distance du point M à l'axe optique, sur lequel on observerait l'image du fil si le réticule était situé dans le plan focal, est

$$x = \frac{rd}{f+d}$$

ou très approximativement

$$x = \frac{rd}{f}$$

Soient  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  les deux lectures qu'on serait si l'erreur de mise au foyer était nulle, et soit  $\nu$  le nombre de secondes contenues dans un radiant. On a

$$\frac{l_1-l_2}{3}\tau = \frac{\lambda_1-\lambda_2}{3}\tau + \frac{rd}{3f^2}\nu.$$

Quand on déplace le réticule d'une quantité  $\eta$ , la variation de  $\frac{l_1-l_2}{3}\tau$  est  $\frac{r\eta}{3f^2}\nu$ .

Dans une première série d'expériences, l'oculaire étant au point sur les fils, j'ai déplacé successivement le micromètre. Avec un pied à coulisse, j'ai apprécié ces déplacements au  $\frac{1}{10}$  de millimètre, et obtenu les résultats suivants :

<b>n</b>	Variation mesurée de $\frac{l_1-l_2}{3}$ $\tau$ .	Variation calculée.
mm I,I	. 2,73	2,64
I,2	2,97	2,81
· 0,9	. 2,04	2,16
0,9	. 2,22	2,16

L'hypothèse que j'ai faite est donc justifiée dans les limites d'exactitude dont mes mesures sont susceptibles.

Dans une seconde série d'expériences, sans toucher à la mise au foyer du réticule, j'ai fait varier de 4mm le tirage de l'oculaire.

Les valeurs de  $\frac{l_1-l_2}{3}$   $\tau$  mesurées sont dans les deux cas :

Quand on fait varier le tirage de l'oculaire, l'angle apparent du prisme ne varie donc pas sensiblement. Tout se passe comme si l'on pointait toujours le milieu M de IJ situé dans le plan du réticule.

Dans l'astrolabe géodésique, le plan d'observation n'est plus déterminé matériellement par un réticule : le champ est sombre. Après s'être mis au point sur les images, on n'a évidemment plus le droit de toucher à l'oculaire. Même en opérant ainsi, il n'est pas absolument certain que tout se passe comme si l'angle du prisme restait constant. Cela ne serait vrai que si l'œil restait semblable à lui-même pendant toute la durée d'une soirée d'observation.

Quand des fils sont tendus au voisinage du plan focal d'un astrolabe ('), et quand on observe les heures des passages à ces fils des images directe et réfléchie des étoiles, la valeur de l'angle du prisme déduite des observations sera surement erronée, mais on sera en droit d'admettre qu'elle ne varie pas dans le cours de la soirée. Si l'on pointe alors un fil mobile situé dans le plan du réticule sur son image vue par réflexion sur un miroir plan, les deux moitiés de l'objectif étant cachées alternativement, on pourra déterminer d. Cette méthode rappelle d'ailleurs celle d'Hartmann pour la détermination du foyer d'un objectif.

Le meilleur moyen de supprimer l'erreur due au défaut de mise au point serait peut-être d'employer un astrolabe photographique.

Si l'on met près du plan focal et parallèlement à lui une plaque photographique,

<sup>(1)</sup> TRUMPLER, Bestimmung fundamentaler Sternörter aus Hohendurchgangsbeobachtungen.

chacune des images directe et réfléchie de l'étoile produira sur cette plaque une traînée qu'il sera possible d'interrompre à des instants bien définis. On obtiendra ainsi les points correspondants  $a_1, a_2, a_3, \ldots, b_1, b_2, b_3, \ldots$  relatifs à ces instants sur les deux trajectoires.

Supposons les réglages du prisme bien réalisés, et l'opération faite près de la coïncidence. Les vitesses horizontales des images sont égales et leurs vitesses verticales sont égales et de signes contraires. La bissectrice de l'angle que fait  $a_1$ ,  $a_2$  avec  $b_1$ ,  $b_2$  définit donc sur le cliché la direction horizontale. La droite qui joint les deux images, au moment où a lieu ce qu'on est convenu d'appeler la coincidence, est une droite horizontale passant par le milieu de  $a_1$ ,  $b_1$ , de  $a_2$ ,  $b_2$ , .... Elle est donc bien déterminée.

Mesurant les distances  $a_1, a_2, \ldots$  et connaissant le temps mis par l'image à les parcourir, on peut théoriquement déduire de ces données l'heure de la coïncidence. Le problème d'ailleurs se simplifie quand les deux trajectoires sont presque verticales dans le champ. Ce sera le cas le plus favorable.

Si pour chaque observation on met la plaque dans la même position on n'aura pas à tenir compte de l'erreur de mise au foyer. Cette erreur d'ailleurs pourra être rendue très petite en employant, par exemple, la méthode d'Hartmann.

#### ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur les séries de facultés. Note de M. N.-E. Nörlund.

Considérons une série de facultés de la forme

(1) 
$$\Omega(x) = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{a_s}{x(x+1)\dots(x+s)},$$

les  $a_i$  étant indépendants de x. Le domaine de convergence est un demiplan limité à gauche par une droite perpendiculaire à l'axe des nombres réels et coupant celui-ci en un certain point  $\lambda$ . Posons  $x = \sigma + i\tau$ . Le nombre  $\lambda$  s'appelle l'abscisse de convergence et la droite de  $\sigma = \lambda$  s'appelle la droite de convergence. M. Pincherle a fait remarquer qu'il n'y a pas en général de point singulier sur la droite de convergence. Je me suis demandé s'il n'y a pourtant pas une certaine relation entre le domaine de convergence de la série et les propriétés analytiques de la fonction qu'elle représente.

Je démontre d'abord qu'à toute fonction  $\Omega(x)$ , définie par une série de la forme (1), il correspond un nombre l tel que  $\Omega(x)$  est holomorphe et bornée dans le demi-plan  $\sigma > l + \varepsilon$ , mais non dans la bande  $l + \varepsilon > \sigma > l - \varepsilon$ ,  $\varepsilon$  étant un nombre positif aussi petit qu'on veut. Ce nombre l est généralement plus petit que l'abscisse de convergence  $\lambda$ .

Quand x tend vers l'infini en restant dans le demi-plan  $\sigma > l + \varepsilon$ , la

fonction  $\Omega(x)$  tend uniformément vers une limite. Il en est de même de toutes ses dérivées par rapport à  $\frac{1}{x}$ .

Comment peut-on maintenant prolonger la fonction  $\Omega(x)$  jusqu'à la droite  $\sigma = l$ ?

Supposons pour plus de simplicité  $l \ge 0$ .

La fonction  $\Omega(x)$  définie par la série (1) admet toujours un développement de la forme

(2) 
$$\Omega(x) = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{b_s}{x(x+\omega)\dots(x+s\omega)},$$

 $\omega$  étant un nombre positif et plus grand que 1. Les coefficients  $b_s$  dépendent linéairement des nombres  $a_0, a_1, \ldots, a_s$ . L'abscisse de convergence  $\lambda(\omega)$  dépend de  $\omega$ . C'est une fonction continue de  $\omega$  qui satisfait à l'inégalité

$$\lambda(\omega') \leq \lambda(\omega), \quad \text{si} \quad \omega' > \omega.$$

Quand  $\omega$  tend vers l'infini,  $\lambda(x)$  tend vers une limite qui est précisément égale à l. On peut donc rendre le nombre non négatif  $\lambda(\omega) - l$  aussi petit qu'on veut en choisissant convenablement  $\omega$ .

Il peut arriver qu'il existe un nombre  $l_i$  plus petit que l et tel que la fonction  $\Omega(x)$  est holomorphe dans le demi-plan  $\sigma > l_i$ . En ce cas, d'après ce qu'on vient de voir, la fonction  $\Omega(x)$  n'est pas bornée dans la bande  $l \ge \sigma \ge l_i$ . On peut ajouter qu'il en est de même de la fonction  $\Omega(x)x^{-n}$ , n étant un nombre positif aussi grand qu'on veut. Autrement dit :  $\Omega(x)$  n'est pas d'ordre fini par rapport à l'ordinat dans cette bande.

En voici un exemple très simple.

Soit y un nombre positif. L'intégrale

$$\int_0^\infty e^{-xt}e^{i\gamma t^2}dt$$

représente une transcendante entière bien connue et étudiée pour la première fois par Laplace. Elle admet un développement de la forme (2), ω étant un nombre positif quelconque. L'abscisse de convergence est

$$\frac{\pi\gamma}{\omega}$$
.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur les intégrales quasi périodiques d'équations différentielles linéaires. Note de M. Ernest Esclangon, présentée par M. Émile Picard.

Nous nous bornerons, dans cette Note, aux équations de la forme

(1) 
$$\frac{d^n y}{dx^n} + \Lambda_1 \frac{d^{n-1} y}{dx^{n-1}} + \ldots + \Lambda_n y = \varphi(x),$$

où  $A_1, A_2, \ldots, A_n$  sont des constantes et  $\varphi(x)$  une fonction quasi périodique uniformément continue avec la base de périodes  $a_1, a_2, \ldots, a_p$ . Soient  $r_1, r_2, \ldots, r_k$  les racines de l'équation caractéristique

(2) 
$$F(r) = r^n + A_1 r^{n-1} + ... + A_n = 0$$

avec les degrés de multiplicité  $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_k$ .

La connaissance d'une intégrale particulière conduit immédiatement à celle de l'intégrale générale.

Or une intégrale particulière est, quelle que soit d'ailleurs la fonction  $\varphi(x)$ , représentée par l'expression

(3) 
$$y = -\frac{\alpha_1}{F^{\alpha_1}(r_1)} \int_x^{c_1} e^{r_1(x-u)} (x-u)^{\alpha_1-1} \varphi(u) du - \dots - \frac{\alpha_k}{F^{\alpha_k}(r_k)} \int_x^{c_k} e^{r_k(x-u)} (x-u)^{\alpha_k-1} \varphi(u) du,$$

et cela quelles que soient les valeurs attribuées aux constantes  $c_1, c_2, \ldots, c_k$ .

1° Soit r une racine réelle non nulle; si elle est positive nous choisirons pour la valeur correspondante de la constante c,  $c = +\infty$ ; nous choisirons  $c = -\infty$  si r était négatif. L'intégrale conserve un sens puisque  $\varphi(u)$  est bornée.

Si nous posons, en supposant par exemple r > 0,

$$\psi(x) = -\frac{\alpha}{F^{\alpha}(r)} \int_{r}^{+\infty} e^{r(x-u)} (x-u)^{\alpha-1} \varphi(u) du,$$

on tire immédiatement

$$\begin{split} \psi(x+h) - \psi(x) &= -\frac{\alpha}{F^{\alpha}(r)} \int_{x}^{+\infty} e^{r(x-u)} (x-u)^{\alpha-1} [\varphi(u+h) - \varphi(u)] \, du \\ &= -\frac{\alpha}{F^{\alpha}(r)} [\varphi(\xi+h) - \varphi(\xi)] \int_{x}^{+\infty} e^{r(x-u)} (x-u)^{\alpha-1} \, du \\ &= \frac{-\alpha!}{r^{\alpha} F^{\alpha}(r)} [\varphi(\xi+h) - \varphi(\xi)], \end{split}$$

 $\xi$  étant une valeur comprise entre x et  $+\infty$ .

Mais  $\varphi(u)$  étant une fonction quasi périodique uniformément continue, la quantité  $\varphi(\xi+h)-\varphi(\xi)$  devient infiniment petite uniformément, chaque fois que  $\frac{h}{a_1}, \frac{h}{a_2}, \ldots, \frac{h}{a_p}$  deviennent infiniment voisins de nombres entiers; il en résulte qu'il en est de même de  $\psi(x+h)-\psi(x)$ ; que par suite  $\psi(x)$  est une fonction quasi périodique.

2º Considérons maintenant un couple de racines imaginaires conjuguées  $\rho + i\omega$ ,  $\rho - i\omega$  de l'équation caractéristique, avec le degré de multiplicité  $\alpha$ . En supposant par exemple  $\rho > 0$  et en associant ces racines dans l'expression (3) de  $\gamma$ , et posant

$$F^{\alpha}(\rho + i\omega) = \lambda + i\mu$$

nous aurons à considérer l'expression

$$\theta(x) = -\frac{2\alpha}{(\lambda^2 + \mu^2)} \int_x^{+\infty} e^{\rho(x-u)} (x-u)^{\alpha-1} [\lambda \cos \omega (x-u) + \mu \sin \omega (x-u)] \varphi(u) du.$$

Je dis que  $\theta(x)$  est encore une fonction quasi périodique. Nous aurons, en effet,

$$\begin{split} \theta(x+h) - \theta(x) &= \frac{-2\alpha}{(\lambda^2 + \mu^2)} \int_x^{+\infty} e^{\rho(x-u)} (x-u)^{\alpha-1} \\ & \times \left[\lambda \cos \omega (x-u) + \mu \sin \omega (x-u)\right] \left[\varphi(u+h) - \varphi(u)\right] du \\ &= \frac{-2\alpha}{(\lambda^2 + \mu^2)} \left[\lambda \cos \omega (x-\xi) + \mu \sin \omega (x-\xi)\right] \\ & \times \left[\varphi(\xi+h) - \varphi(\xi)\right] \int_x^{-\infty} e^{\rho(x-u)} (x-u)^{\alpha-1} du \\ &= -\alpha! \frac{2}{\rho^{\alpha}(\lambda^2 + \mu^2)} \left[\lambda \cos \omega (x-\xi) + \mu \sin \omega (x-\xi)\right] \left[\varphi(\xi+h) - \varphi(\xi)\right], \end{split}$$

 $\xi$  étant un nombre compris entre x et  $+\infty$ .

Ceci montre encore que  $\theta(x+h) - \theta(x)$  devient infiniment petit chaque

fois que  $\varphi(\xi + h) - \varphi(\xi)$  devient infiniment petit, par suite, que  $\theta(x)$  est une fonction quasi périodique. La démonstration suppose essentiellement  $\rho \neq 0$ .

L'intégrale particulière (3), en choisissant les constantes  $c_1, c_2, ..., c_k$  égales à  $\pm \infty$  suivant les signes de r ou de  $\rho$ , se mettra donc sous la forme d'une somme de fonctions quasi périodiques, et sera elle-même une fonction quasi périodique attachée au corps des périodes  $a_1, a_2, ..., a_p$ .

On voit en résume que si l'équation caractéristique ne possède aucune racine, soit nulle soit purement imaginaire, l'équation différentielle (1) admet une intégrale quasi périodique, dont nous avons formé l'expression, et une seule, ainsi qu'il est facile en outre de l'établir.

Dans une prochaine Note nous examinerons le cas beaucoup plus compliqué où l'équation caractéristique admet des racines nulles ou purement imaginaires.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur une limite inférieure des changements de signe d'une fonction dans un intervalle. Note de M. Michel Fekete, présentée par M. Émile Picard.

1. Soit f(x) une fonction réelle de la variable réelle x, continue dans l'intervalle  $\alpha \le x \le \beta$ . Formons une suite

(1) 
$${}^{(0)}f(x) = f(x), \quad {}^{\prime}f(x), \quad {}^{\prime\prime}f(x), \quad \dots, \quad {}^{(n)}f(x),$$

contenant un nombre de termes quelconque, et telle que, pour  $\alpha \le x \le \beta$ 

$$\frac{d}{dx}^{(v)}f(x) = {}^{(v-1)}f(x) \qquad (v = 1, 2, ..., n).$$

Désignons par v(x) le nombre des variations (de signe) dans la suite (1), x étant un point de l'intervalle  $(\alpha, \beta)$ . Alors

(2) 
$$V + i \stackrel{>}{=} v(\beta) - v(\alpha),$$

où V désigne le nombre des changements de signe de la fonction f(x) dans l'intervalle  $\alpha \leq x \leq \beta$ .

Si pour  $x = \alpha$  le premier terme de la suite (1) est différent de zéro, ou si pour  $x = \alpha$  tous les termes de la suite (1) s'annulent, on a l'inégulité plus

(3) 
$$V \stackrel{>}{=} \nu(\beta) - \nu(\alpha).$$

Dans la démonstration, il suffit de se restreindre au cas où f(x) n'a qu'un nombre fini des changements de signe. Dans ce cas on peut démontrer ce théorème par induction de n à n+1, à l'aide des lemmes suivants :

A. Soit  $\varphi(x)$  une fonction réelle de la variable x, définie dans l'intervalle  $\alpha \le x \le \beta$ , ne s'y annulant pas identiquement et ayant une dérivée continue  $\varphi'(x)$  dans le même intervalle. Si une des quatre paires de conditions

est remplie,  $\varphi'(x)$  change au moins une fois de signe dans l'intervalle  $(\alpha, \beta)$ .

B. En reprenant les hypothèses relatives à  $\varphi(x)$ , adoptées au début du lemme précédent, désignons par V, resp. V', le nombre (fini) des changements de signe de  $\varphi(\alpha)$ , resp.  $\varphi'(\alpha)$ , dans l'intervalle  $(\alpha, \beta)$ . Alors on a

$$V' \geq V - I + \varepsilon + \eta$$

où  $\varepsilon = 1$ , si  $\operatorname{sg} \varphi(\alpha) \varphi'(\alpha) = +1$  ou  $\varphi(\alpha) = 0$ , et  $\varepsilon = 0$  dans tout autre cas; de plus  $\eta = 1$ , si  $\operatorname{sg} \varphi(\beta) \varphi'(\beta) = -1$  ou  $\varphi(\beta) = 0$ , et  $\eta = 0$  dans tout autre cas.

2. La suite (1) contient f(x) et ses intégrales indéfinies successives. On obtient un cas particulier intéressant en prenant toujours comme limite inférieure de l'intégration la limite inférieure  $\alpha$  de l'intervalle considéré  $(\alpha, \beta)$ . Dans ce cas, nous avons donc

$$f(x) = f(x), \quad f(x) = \int_{\alpha}^{x} f(t) dt, \quad f(x) = \int_{\alpha}^{x} f(t) dt, \dots,$$

et l'inégalité (3) fournit le résultat plus simple

$$V \stackrel{>}{=} \rho(\beta).$$

<sup>(1)</sup> Si la fonction réelle f(x) est régulière et n'a que des racines simples dans l'intervalle  $(\alpha, \beta)$ , l'inégalité (3) se déduit immédiatement d'un théorème remarquable de M. Hurwitz: Ueber den Satz von Budan-Fourier (Math. Ann., t. LXXI, p. 589).

3. Le théorème du n° 1, modifié légèrement, m'a permis d'établir le théorème suivant ('):

« Soit  $f(x) = \sum_{0}^{\infty} a_n x^n$  une série entière à coefficients réels, convergente pour  $|x| < \rho$ , et  $\xi$  (0 <  $|\xi| < \rho$ ) une racine réelle de f(x) d'ordre de multiplicité k. Alors les polynomes  $j_n(x)$  de M. Jensen (2) relatifs à la série  $\sum_{0}^{\infty} a_n x^n$ ,

$$\begin{split} j_n(x) &= a_0 + a_1 x + a_2 x^2 \bigg( \mathbf{I} - \frac{\mathbf{I}}{n} \bigg) + a_3 x^3 \bigg( \mathbf{I} - \frac{\mathbf{I}}{n} \bigg) \bigg( \mathbf{I} - \frac{2}{n} \bigg) + \dots \\ &+ a_n x^n \bigg( \mathbf{I} - \frac{\mathbf{I}}{n} \bigg) \cdots \bigg( \mathbf{I} - \frac{n-\mathbf{I}}{n} \bigg) \qquad (n = \mathbf{I}, 2, \dots, \infty), \end{split}$$

qui convergent uniformément vers f(x) dans tout domaine intérieur au cercle  $|x|=\rho$ , ont exactement k racines réelles et distinctes, convergentes vers  $\xi$  pour  $n=\infty$ . C'est-à-dire, le nombre positif  $\delta$  étant suffisamment petit, on a k racines simples du polynome  $j_n(x)$  dans l'intervalle  $(\xi-\delta,\xi+\delta)$ , lorsque n est suffisamment grand. »

THÉORIE DES FONCTIONS. — Sur un problème de M. Baire. Note de M. N. Lusin, présentée par M. Émile Picard.

- 1. On sait que M. Baire a donné une propriété générale des fonctions qui rentrent dans sa classification. Toute fonction de classe déterminée est ponctuellement discontinue sur tout ensemble parfait quand on néglige les ensembles de première catégorie par rapport à cet ensemble parfait. La question se pose alors de savoir si cette condition, nécessaire pour qu'une fonction rentre dans la classification de M. Baire, est aussi suffisante. Cette question a été posée par M. Baire lui-même. Le but de la présente Note est de montrer que si la puissance du continu est aleph-un, il existe des fonctions jouissant de cette propriété nécessaire de M. Baire et ne rentrant pas dans sa classification.
  - 2. Théorème I. Si la puissance du continu est aleph-un, il existe dans

<sup>(1)</sup> Cf. avec le résultat de ma Note dans ces Comptes rendus, t. 157, p. 574.

<sup>(2)</sup> Acta math., t. XXXVI, p. 184.

l'intervalle (0,1) un ensemble E ayant la puissance du continu tel que tout ensemble parfait non dense dans (0,1) contient au plus un ensemble dénombrable des points de E.

Supposons que la puissance du continu soit aleph-un. Nous pouvons écrire alors tous les points x de l'intervalle  $(o \le x \le 1)$  sous la forme d'un ensemble bien ordonné

$$(I) x_0 x_1 x_2 \dots x_n \dots x_{\omega} \dots x_{\alpha} \dots |\Omega,$$

où  $\alpha$  est un nombre de classe II. Considérons, d'autre part, l'ensemble de tous ensembles parfaits  $\pi$  non denses dans  $(o \le x \le 1)$ . On sait que cet ensemble a la puissance du continu. Nous pouvons donc écrire tous ces ensembles parfaits  $\pi$  sous la forme d'un ensemble bien ordonné

(II) 
$$\pi_0\pi_1\pi_2\ldots\pi_n\ldots\pi_{\omega}\ldots\pi_{\alpha}\ldots|\Omega.$$

Prenons le premier ensemble parfait  $\pi_0$ . Les points de  $\pi_0$  forment dans l'ensemble (I) un ensemble bien ordonné. Désignons par  $\xi_0$  le premier élément de cet ensemble et supprimons dans (I) tous les points de  $\pi_0$ . Parmi les ensembles  $\pi$  de (II), il existe dans (II) un premier (soit  $\pi_{\alpha_i}$ ,  $\alpha_i > 0$ ) tel qu'il contient des points non supprimés dans (I). Les points de  $\pi_{\alpha_i}$  qui ne sont pas supprimés dans (I) forment dans (I) un ensemble bien ordonné. Désignons par  $\xi_i$  le premier élément de cet ensemble et supprimons dans (I) tous les points de  $\pi_{\alpha_i}$ .

Parmi les ensembles  $\pi$  de (II), il existe dans (II) un premier (soit  $\pi_{\alpha_2}$ ,  $\alpha_2 > \alpha_1$ ) tel qu'il contient des points non supprimés dans (I). Les points de  $\pi_{\alpha_1}$  qui ne sont pas supprimés dans (I) forment dans (I) un ensemble bien ordonné. Désignons par  $\xi_2$  le premier élément de cet ensemble et supprimons dans (I) tous les points de  $\pi_{\alpha_2}$ . On peut continuer l'application de la méthode indéfiniment. On forme de cette manière un ensemble dénombrable de points  $\xi_0$ ,  $\xi_1$ ,  $\xi_2$ , ...,  $\xi_n$ , ..., correspondant à celui des ensembles parfaits  $\pi_0$ ,  $\pi_1$ ,  $\pi_2$ , ...,  $\pi_n$ , ... (o  $< \alpha_1 < \alpha_2 < ... < \alpha_n < ...$ ). Or l'ensemble qui est formé par réunion des ensembles parfaits non denses  $\pi_0$ ,  $\pi_{\alpha_1}$ ,  $\pi_{\alpha_2}$ , ...,  $\pi_{\alpha_n}$ , ... est un ensemble de première catégorie dans (o  $\le x \le 1$ ). Donc, les points des  $\pi_0$ ,  $\pi_{\alpha_1}$ ,  $\pi_{\alpha_2}$ , ...,  $\pi_{\alpha_n}$ , ... étant supprimés dans (I), il reste encore des points dans (I), en infinité non dénombrable. Il en résulte que, parmi les ensembles  $\pi$  de (II), il existe dans (II) un premier (soit  $\pi_{\alpha_n}$ ,  $\alpha_n > \alpha_n$ ) tel qu'il contient des points non supprimés dans (I).

Ces points de  $\pi_{\alpha_{\omega}}$  forment dans (I) un ensemble bien ordonné. Désignons

par  $\xi_{\omega}$  le premier élément de cet ensemble et supprimons dans (I) tous les points de  $\pi_{\alpha_{\omega}}$ . La réunion des ensembles  $\pi_0$ ,  $\pi_{\alpha_i}$ ,  $\pi_{\alpha_i}$ , ...,  $\pi_{\alpha_n}$ , ...,  $\pi_{\alpha_{\omega}}$  étant de première catégorie dans ( $0 \le x \le 1$ ), il existe, parmi les ensembles  $\pi$  de (II), un premier (soit  $\pi_{\alpha_{\omega+1}}$ ,  $\alpha_{\omega+1} > \alpha_{\omega}$ ) qui contient des points non supprimés dans (I).

Nous arrivons ainsi à la détermination de  $\xi_{\omega+1}$ . Et ainsi de suite. En procédant de cette manière, nous finirons par déterminer sans ambiguïté un ensemble E de points de  $(o \le x \le 1)$ 

(E) 
$$\xi_0 \xi_1 \xi_2 \dots \xi_n \dots \xi_{\omega} \dots \xi_{\alpha} \dots |\Omega|$$

ayant la puissance du continu. Il est bien évident que tout l'ensemble parfait non dense dans  $(o \le x \le 1)$  (par exemple  $\pi_{\alpha}$ ) contient au plus un ensemble dénombrable de points de E. (c. q. f. d.)

On peut toujours supposer que l'ensemble E ne contient que des points irrationnels; sinon supprimons dans E tous les points rationnels, ce qui ne change aucune des propriétés de E ni sa puissance.

Théorème II. — Si la puissance du continu est aleph-un, il existe dans l'intervalle (0, 1) un ensemble G ayant la puissance du continu qui est de première catégorie dans tout ensemble parfait (dense ou non) situé dans (0, 1).

Prenons, dans l'intervalle ( $o \le x \le 1$ ), l'ensemble K de tous points représentables par des fractions continues illimitées dans lesquelles le quotient incomplet de rang n croît indéfiniment avec n. M. Baire a établi, entre l'ensemble S de toutes les suites d'entiers positifs  $(i_1, i_2, i_3, ..., i_n, ...)$  et l'ensemble K, une correspondance bien déterminée biunivoque et réciproque ayant les propriétés singulières (Acta mathematica, t. XXX, p. 42). Considérons, d'autre part, l'ensemble de tous points irrationnels du domaine  $(o \le y \le 1)$ . Un point irrationnel de ce domaine  $(o \le y \le 1)$  est représentable d'une manière bien déterminée par une fraction continue illimitée (i, i2,  $(i_3, \ldots, i_n, \ldots)$  et réciproquement, de telle sorte qu'il y a une correspondance biunivoque et réciproque entre l'ensemble des nombres irrationnels du domaine  $(o \le y \le 1)$  et l'ensemble S des suites infinies d'entiers positifs  $(i_1,i_2,i_3,...,i_n,...)$ . Nous établissons de la sorte, entre l'ensemble de tous points irrationnels du domaine  $(o \le y \le 1)$  et l'ensemble K, une correspondance bien déterminée biunivoque et réciproque ayant les propriétés singulières. Désignons par Z cette correspondance bien déterminée. Cela posé, prenons, dans le domaine (o≤y≤1), l'ensemble E ne contenant que des points irrationnels et ayant les propriétés signalées par le théorème I.

La correspondance Z fait correspondre à l'ensemble E du domaine  $(o \le y \le i)$  un ensemble bien déterminé G contenu dans l'ensemble K et ayant la puissance du continu.

C'est cet ensemble G qui est de première catégorie dans tout ensemble parfait (dense ou non) situé dans l'intervalle  $(o \le x \le 1)$ . Nous omettons la démonstration de ce fait qui est un peu longue pour mettre ici. Remarquons seulement qu'on peut toujours supposer l'ensemble G non mesurable (B). En effet, l'ensemble de tous ensembles mesurables (B) a la puissance du continu. D'autre part la puissance de G étant celle du continu, l'ensemble de tous sous-ensembles de G a une puissance supérieure à celle du continu. Donc, il existe un sous-ensemble H de G non mesurable (B) ayant la puissance du continu. Cet ensemble H satisfait, évidemment, à l'énoncé du théorème proposé.

Théorème III. — Si la puissance du continu est aleph-un, il existe une fonction possédant la propriété nécessaire de M. Raire et non représentable analytiquement.

Prenons, en effet, dans  $(o \le x \le 1)$  l'ensemble G du théorème II. La fonction f(x) égale à 1 dans G et égale à zéro en dehors de G, est une fonction non représentable analytiquement; car l'ensemble G est non mesurable (B). D'autre part, quel que soit un ensemble parfait P (dense ou non) dans  $(o \le x \le 1)$ , la fonction f(x) est égale à zéro partout dans P, sauf un ensemble de première catégorie dans P. Par conséquent f(x) est ponctuellement discontinue (même uniformément continue) sur tout ensemble parfait quand on néglige les ensembles de première catégorie par rapport à cet ensemble parfait.

GÉOMÉTRIE. — Sur les sur faces algebriques doubles ayant un nombre fini de points de diramation. Note de M. Lucien Godeaux, présentée par M. Émile Picard.

Soit  $\Phi$  une surface algébrique de genre arithmétique  $\pi_a \ge -1$ . Supposons que cette surface puisse être considérée comme une surface double ayant un nombre fini de points de diramation ('). En d'autres termes, supposons qu'il existe, sur une certaine surface algébrique F, une involution  $I_2$ ,

<sup>(1)</sup> Je traduis par diramation le mot italien diramazione.

C. R., 1914, 1° Semestre. (T. 158, Nº 18.)

d'ordre 2, ayant un nombre fini de points de coıncidence, dont la surface  $\Phi$  soit une image. Proposons-nous de rechercher quelles sont les conditions pour que, étant donnée la surface  $\Phi$ , la surface F existe.

On peut toujours trouver sur  $\Phi$  un système linéaire  $|\Gamma|$ , régulier, dépourvu de points-base, simple, dont le genre  $\pi$  et le degré n satisfont à l'inégalité

 $n-\pi > \pi_a + 1$ .

La dimension de  $|\Gamma|$  est, d'après le théorème de Riemann-Roch,  $\rho = n - \pi + \pi_a + \tau$ . En rapportant projectivement les courbes  $\Gamma$  aux hyperplans d'un  $S_{\rho}$ , on transforme  $\Phi$  en une surface (que nous désignerons toujours par  $\Phi$ ) simple, d'ordre n. On supposera  $|\Gamma|$  choisi de telle manière qu'aux points de diramation de la surface dont on part correspondent des points de la nouvelle surface  $\Phi$ .

Aux courbes  $\Gamma$  correspondent, sur  $\Gamma$ , des courbes  $\Gamma$  de degré 2n et de genre  $2\pi - 1$ , appartenant à un système linéaire  $|\Gamma|$  de dimension r supérieure à  $\rho$ .

Ainsi que je l'ai montré précédemment ('), en chaque point de diramation, la surface  $\Phi$  possède un point double conique, et le nombre de ces points est

 $\sigma = 4(2\pi_a - p_a + 1),$ 

 $p_a$  désignant le genre arithmétique de F.

Dans le système linéaire |C|,  $I_2$  engendre une homographie involutive. Il est facile de voir qu'il y a deux systèmes de courbes de |C| invariantes pour  $I_2$ ; l'un, de dimension  $\rho$ , contient les transformées des courbes  $\Gamma$ ; l'autre, de dimension  $r-\rho-1$ , contient les transformées des courbes  $\Gamma_0$  d'un certain système linéaire  $|\Gamma_0|$  de  $\Phi$ .

Si nous désignons par  $\Gamma_1, \Gamma_2, ..., \Gamma_{\sigma}$  les courbes rationnelles de degré -2 équivalentes, au point de vue des transformations birationnelles, aux points de diramation, on a

$$2\Gamma_0 + \Gamma_1 + \Gamma_2 + \ldots + \Gamma_{\sigma} = 2\Gamma$$
.

Parmi les hypersurfaces découpant sur  $\Phi$  les courbes du système [2 $\Gamma$ ],

<sup>(1)</sup> Sur les involutions n'ayant qu'un nombre fini de points unis, appartenant à une surface algébrique (Comptes rendus, 23 mars 1914). Je dois rectifier un point de cette Note. Au n° 2, il peut arriver qu'il y ait  $\infty^{r-1}$  courbes C ayant un point p-uple en P. La surface  $\Phi$  a alors un point p-uple conique en P'. Les courbes  $\Gamma$  passant par ce point ont le genre  $\pi - p + 1$  et il peut donc exister des points unis parfaits pour des involutions d'ordre p > 2, contrairement à ce que j'avais dit.

il y a eu  $\infty^{r-p_i-1}$  passant par les points de ramification et touchant  $\Phi$  le long des courbes  $\Gamma_0$ .

Soient  $f(x_1, x_2, ..., x_{\rho}) = 0$  l'équation d'une de ces hypersurfaces,  $\varphi_1(x_1, x_2, ..., x_{\rho}) = 0$ ,  $\varphi_2(x_1, x_2, ..., x_{\rho}) = 0$ , ...,  $\varphi_{\rho-2}(x_1, x_2, ..., x_{\rho}) = 0$  les équations de  $\Phi$ . La surface F a pour équations

$$\varphi_1 = 0, \qquad \varphi_2 = 0, \qquad \dots, \qquad \varphi_{\rho-2} = 0, \qquad x_{\rho+1}^2 = f.$$

Le système  $|\Gamma_{\rm o}|$  a le degré  $n-2(2\pi_a-p_a+{\rm i}),$  le genre  $\pi-(2\pi_a-p_a+{\rm i})$  et la dimension  $r-\rho-{\rm i}$ .

Pour que F existe, il faut et il suffit que le nombre des points de diramation soit multiple de 4 et que le système  $|\Gamma_0|$  existe.

Toutefois, il peut arriver que l'existence de  $|\Gamma_0|$  se déduise de celle des points de ramification. C'est le cas pour la surface de *Kummer* (qui représente une involution d'ordre 2 appartenant à une surface de *Jacobi*).

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — Sur les quasi-ondes à trois dimensions. Note de M. Louis Roy, présentée par M. Boussinesq.

Ainsi que nous l'avons fait pour une seule dimension ('), nous allons rechercher ce que devient, dans le cas de trois dimensions, l'intégrale de l'équation

$$\Lambda \frac{\partial \Delta \varphi}{\partial t} + a^2 \Delta \varphi - \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = 0.$$

lorsque le coefficient de viscosité  $\Lambda = 2a^2\lambda$  est très petit. D'après la formule (3) de notre Note du 27 avril, nous devons chercher les valeurs asymptotiques des fonctions  $\frac{\partial \vec{s}}{\partial y}$ ,  $\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial y}$  lorsque la variable  $\tau = \frac{t}{\lambda}$  est très grande. L'étude des intégrales qui définissent ces fonctions montre qu'on a

$$-\frac{\partial \vec{f}}{\partial y} \sim \frac{1}{\lambda} \int_0^\infty e^{-\theta \alpha^2} \alpha (\alpha \sin \alpha \tau + \cos \alpha \tau) \sin \alpha y \, d\alpha,$$
$$-\frac{\partial G}{\partial y} \sim \int_0^\infty e^{-\theta \alpha^2} \sin \alpha \tau \sin \alpha y \, d\alpha.$$

les signes  $\sim$  indiquant des égalités asymptotiques où les termes négligés

<sup>(1)</sup> L. Roy, Comptes rendus, t. 136, 28 avril 1913, p. 1309.

sont, quel que soit y, au plus de l'ordre de  $\frac{\tau}{\lambda\sqrt{\theta^5}}$  pour la première et de l'ordre de  $\frac{\tau}{\theta^2}$  pour la deuxième.

Or, ces dernières intégrales sont aisément calculables en termes finis et l'on obtient ainsi les valeurs asymptotiques des fonctions

$$-\frac{\partial}{\partial r} \mathcal{F}\left(\frac{r}{a\lambda}, \frac{t}{\lambda}\right), \qquad -\frac{\partial}{\partial r} \mathcal{G}\left(\frac{r}{a\lambda}, \frac{t}{\lambda}\right),$$

qui figurent dans l'intégrale de l'équation (1).

Cela posé, imaginons tout d'abord qu'on attribue à  $\Lambda$  une valeur fixe et qu'on fasse croître t indéfiniment,  $\tau$  croîtra aussi indéfiniment et l'on reconnaît alors que les expressions asymptotiques des fonctions (2) tendent vers zèro. L'intégrale  $\varphi(x, y, z, t)$  tend donc elle-même vers zèro pour t infini.

Supposons maintenant qu'on fasse tendre  $\Lambda$  vers zéro, t ayant une valeur positive quelconque :  $\tau$  croîtra encore indéfiniment, et, pour  $\Lambda$  très petit, nous pourrons remplacer dans l'intégrale les fonctions (2) par leurs valeurs approchées. On obtient ainsi l'expression asymptotique correspondante de l'intégrale, que nous représenterons par  $\varphi(x, y, z, t, \Lambda)$ ,

égalité où les termes négligés sont au plus de l'ordre de  $\Lambda^2$ .

Si, dans l'expression précédente, nous faisons tendre  $\Lambda$  vers zero, on reconnaît qu'on a

 $\lim_{\Lambda=0} \varphi(x, y, z, t, \Lambda) = \varphi(x, y, z, t, 0),$ 

 $\varphi(x, y, z, t, o)$  désignant l'intégrale relative aux mêmes conditions initiales de l'équation (1) où l'on fait  $\Lambda = o$ . Cette dernière intégrale peut s'obtenir en suivant une marche identique à celle que nous avons suivie quand  $\Lambda$  n'était pas nul, ou encore, mais moins simplement, par le procédé de Poisson. Ainsi, l'intégrale de l'équation (1) est continue par rapport à  $\Lambda$  pour  $\Lambda = o$ .

Il résulte de cette continuité qu'il y a quasi-propagation lorsque la viscosité est très petite; l'égalité (3) représente alors, par exemple, une quasi-onde de dilatation.

Supposons, pour fixer les idées, qu'on ait f(x, y, z) = 0 et que la fonction g(x, y, z) soit nulle en dehors d'une région infiniment petite comprenant l'origine; la formule (3) se réduira à sa deuxième intégrale. Posons alors

$$A = \underbrace{\int \int \int \int_{-\infty}^{\infty} g(\xi, \eta, \zeta) d\xi d\eta d\zeta}_{\infty};$$

au bout d'un certain temps et à une distance r suffisamment grande de l'origine, la deuxième exponentielle deviendra négligeable devant la première et il viendra très sensiblement

$$\varphi(r,t,\Lambda) \sim \frac{\Lambda}{4ar\sqrt{\pi^3(\varepsilon+2\Lambda t)}}e^{-\frac{(r-at)^2}{\varepsilon+2\Lambda t}}.$$

Cette formule montre qu'une viscosité très faible a pour effet, non seulement d'éteindre graduellement la quasi-onde et de l'étaler suivant les rayons vecteurs, mais aussi d'augmenter légèrement le décalage de son sommet vers l'intérieur de la sphère de rayon r=at.

PHYSIQUE. — Rectification à notre Note intitulée: Photométrie de la résonance superficielle de la vapeur de sodium sous l'excitation des raies D. Finesse des raies de résonance (1). Note de MM. L. Dunoyer et R.-W. Wood.

Une erreur s'est glissée à la base du calcul qui nous a conduit, dans la Note en question, à l'évaluation de la largeur des raies émises par la résonance superficielle de la vapeur de sodium. La répartition de l'énergie dans une raie spectrale n'est pas donnée par la formule

$$y = C e^{-kx}$$

comme nous l'avons écrit en recopiant par inadvertance une faute d'impression (2) du Mémoire de MM. Fabry et Buisson qui nous servait de base, mais par la formule

$$y = C e^{-kx^2}.$$

<sup>(1)</sup> L. Dunover et R.-W. Wood, Comptes rendus, t. 158, 14 avril 1914, p. 1068.

<sup>(2)</sup> Ch. Fabry et Buisson, Journal de Physique, t. Il, 1912, p. 444 (dernière ligne).

Dans cette équation x désigne la distance, en longueurs d'onde, du centre de la raie au point où l'intensité est y.

Le mode de calcul reste d'ailleurs le même et son résultat numérique n'est pas beaucoup changé. On trouve cependant que les raies de résonance doivent être encore plus fines que nous ne l'avons dit. Indiquons ce calcul d'une manière complète.

L'intensité totale I de chacune des raies excitatrices est donnée par la formule

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} C e^{-kx^2} dx = \frac{C\sqrt{\pi}}{\sqrt{k}}.$$

L'intensité I' de la raie de résonance superficielle correspondante est d'autre part donnée par la formule

$$1 = \int_{-x_1}^{+x_1} C e^{-kx^2} dx = \frac{2C}{\sqrt{k}} \int_0^{\sqrt{k}x_1} e^{-u^2} du;$$

on a donc

$$\frac{\mathrm{l'}}{\mathrm{l}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{k}x_1} e^{-u^2} du.$$

Il existe des Tables de l'intégrale écrite au second nombre (voir par exemple le *Calcul des probabilités* de M. Bachelier). On peut, d'après ces Tables, connaître la limite supérieure  $\sqrt{k}x_4$ , qui donne au second membre une valeur égale au rapport  $\frac{\Gamma}{\Gamma}$  supposé connu.

D'après nos expériences, et en supposant que le rapport entre l'intensité de la résonance superficielle et celle de la lumière excitatrice est le même pour les deux raies D, on a

$$\frac{I'}{I} = 0,25.$$

On en déduit, d'après les Tables,

$$\sqrt{k} x_1 = 0,225.$$

La quantité k est d'ailleurs définie par la largeur des raies excitatrices. En adoptant la convention de MM. Fabry et Buisson qui consiste à prendre pour bord de la raie l'abscisse qui correspond à une intensité égale à la moitié de l'intensité au centre, la demi-largeur de la raie, ɛ, vérifie l'équation

$$e^{-k\varepsilon^2}=\frac{1}{2},$$

d'où

$$\sqrt{k} \varepsilon = \sqrt{\log 2}$$
.

Des équations (1) et (2) on tire

$$x_1 = \varepsilon \frac{0,225}{\sqrt{\log 2}} = 0,27 \varepsilon.$$

Les raies de résonance sont donc à peu près quatre fois moins larges que les raies excitatrices. Si l'on admet, avec MM. Fabry et Buisson, la valeur

$$\varepsilon = 0.04 \,\text{Å}$$

pour les raies D émises par une flamme très pauvre en sodium, analogue à celle qui nous a donné pour le rapport  $\frac{I'}{I}$  la valeur 0,25, on trouve, pour la largeur des raies de résonance,

au lieu de 0,032Å, comme nous l'avions indiqué.

Par un procédé qui rappelle l'application de la réflexion sélective à la découverte des rayons restants, le phénomène de la résonance superficielle nous permet donc d'isoler, au centre de l'étroit domaine spectral qui constitue les raies D d'émission les plus pures qui soient actuellement connues, un domaine près de quatre fois plus étroit, d'une largeur un peu plus faible que les étalons spectrométriques que fournit l'arc au fer, mais cependant trois fois plus large encore que l'une des raies les plus fines, la raie rouge du cadmium.

PHYSIQUE. — Dispositif hydrodynamique pour l'amplification et l'enregistrement des signaux radiotélégraphiques. Note de M. F. Charron, présentée par M. E. Bouty.

Les méthodes d'enregistrement actuellement en usage utilisent, pour la plupart, des relais électromagnétiques, actionnant ordinairement un second relais plus robuste ou un télégraphe Morse.

Le dispositif que j'expose dans cette Note est entièrement dissérent et fait appel aux propriétés des jets gazeux.

On sait que dans certaines conditions des jets gazeux, enslammés ou non, sont sensibles aux sons. Ces phénomènes ont été étudiés en particulier par

Govi (1), par M. Bouty (2) et par Fiorentino (3). Ce dernier explorait les différentes parties d'un jet en y plaçant l'orifice d'un tube relié à l'oreille.

J'ai pensé que je pourrais amplifier les vibrations d'un téléphone, et aussi les inscrire en ayant recours à l'énergie d'un jet sensible.

A cet effet, l'écouteur téléphonique d'un poste récepteur de T. S. F. est légèrement modifié; au lieu de présenter une large ouverture, il s'ouvre dans l'air par un étroit ajutage a qui concentre les vibrations sur l'orifice d'un tube capillaire vertical t perpendiculaire à l'axe de l'ajutage. Par ce tube t sort un jet de gaz d'éclairage, avec une vitesse d'écoulement telle qu'il soit sur le point de passer du régime calme au régime turbulent.

L'orifice étroit d'un tube assez large T se présente à quelques centimètres au-dessus de l'ajutage  $\alpha$  et dans l'axe du jet gazeux. Ce tube T est relié, soit à un pavillon, soit à une capsule fermée par une membrane.

Lorsque le téléphone résonne, même très faiblement, il produit des perturbations dans le jet gazeux qui se manifestent par un son assez intense lorsque le tube T est relié à un pavillon. Les signaux de la tour Eisfel, reçus à mon laboratoire de l'Université d'Angers, se font ainsi entendre aisément à 20<sup>m</sup>.

Le même tube T peut être relié également à une capsule dont la membrane vibre alors à l'unisson de la plaque du téléphone.

En outre, la pression moyenne dans la capsule baisse brusquement aussitôt que le téléphone résonne. En effet, dans le régime calme, les filets gazeux rencontraient normalement l'orifice du tube T relié à la capsule et déterminaient dans celle-ci une certaine pression, supérieure à celle de l'air ambiant. Lorsque les vibrations du téléphone viennent troubler le jet, les filets gazeux rencontrent le même orifice dans des directions non axiales et déterminent, dans la capsule, une pression moyenne inférieure à la précédente.

Un levier d'aluminium, dont la petite branche s'appuie sur la membrane, a un moment d'inertie suffisant pour n'être guère sensible qu'aux variations de pression et non aux vibrations elles-mêmes. La grande branche porte une plume capable d'inscrire les signaux sur une bande de papier qui se déroule.

Les différents gaz ne donnent pas des résultats identiques, l'hydrogène convient mieux que le gaz d'éclairage; l'air, au contraire, un peu moins bien.

Cette méthode permet d'enregistrer ainsi, sans récepteur Morse, avec un appareil très simple des signaux faibles, qu'on n'entend plus à un téléphone ordinaire dès qu'il est écarté de l'oreille. Les signaux musicaux s'inscrivent aussi bien que les autres; dans tous les cas le tracé, composé de traits et de points, est identique à celui d'un récepteur Morse.

<sup>(1)</sup> Journal de Physique, 1873.

<sup>(2)</sup> Journal de Physique, 1895-1896.

<sup>(3)</sup> Il Nuovo Cimento, 1903.

J'ai pu enregistrer très aisément à Angers les signaux de la tour Eiffel avec une antenne mal isolée de 60<sup>m</sup> de longueur. Avec une meilleure antenne (2 fils parallèles de 124m), j'ai même pu enregistrer les signaux envoyés par Nordeich à midi, signaux considérés comme difficiles à saisir.

OPTIQUE. - Mesures interférentielles de vitesses radiales et de longueurs d'onde dans la nébuleuse d'Orion. Note de MM. H. Bourget, H. Buisson et CH. FABRY, présentée par M. Villard.

Le dispositif interférentiel que nous avons précédemment décrit (1) pour l'étude de la lumière des nébuleuses permet des mesures précises des longueurs d'onde des diverses radiations; par comparaison avec les sources terrestres on peut obtenir les vitesses radiales aux différents points de l'astre.

Avant et après la pose photographique sur la nébuleuse, on photographie sur des plaques séparées les anneaux produits par une radiation connue (raie violette du mercure); ces anneaux jouent le rôle du spectre de comparaison dans la méthode spectroscopique ordinaire. Une croisée de fils, placée dans le plan focal du télescope, fait son image sur la plaque et sert d'axes de coordonnées pour relier les uns aux autres les divers systèmes d'anneaux. L'étalon interférentiel a été orienté de telle façon que le centre des anneaux soit très près de la croisée des fils du réticule. La position de ce centre, qui est le point de la plaque photographique correspondant à la normale aux surfaces de l'étalon interférentiel, est exactement repérée par rapport au réticule par la mesure des anneaux de mercure. Sur le cliché de la nébuleuse, la position de ce centre se trouve ainsi reportée grâce à l'image du réticule. On mesure alors sur ce cliché les distances de ce centre aux divers points d'un anneau. Ces distances seraient égales si tous les points avaient la même vitesse radiale. Il n'en est généralement pas ainsi, et la comparaison des divers rayons donne, par un calcul facile, les différences des vitesses radiales aux divers points, sans qu'il soit nécessaire de connaître exactement la longueur d'onde de la raie utilisée.

Nous avons fait ces mesures différentielles de vitesse sur des clichés obtenus avec une différence de marche de 2mm en utilisant, soit la raie de l'hydrogène Hγ, soit le groupe ultraviolet du nébulium qui a l'avantage d'être plus intense et de donner des interférences plus nettes.

Les clichés obtenus avec la raie de l'hydrogène permettent, en outre, de calculer les valeurs absolues des vitesses radiales par rapport à la Terre,

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 6 avril 1914.

par comparaison avec les interférences données par la même radiation provenant d'un tube de Geissler. Pour cela, une comparaison est faite au laboratoire, avec le même appareil interférentiel, entre la raie de l'hydrogène et la raie violette du mercure qui ne sert ainsi que d'intermédiaire commode et dont la longueur d'onde s'élimine. En tenant compte de la vitesse de la Terre, on obtient les vitesses radiales des différents points de la nébuleuse par rapport au Soleil.

Tous nos clichés de la nébuleuse ont été faits en centrant les anneaux sur la région du trapèze; on peut mesurer jusqu'au sixième ou septième anneau, ce qui permet d'étudier les vitesses radiales dans l'intérieur d'un cercle d'environ 4' de diamètre. L'intensité lumineuse est d'ailleurs assez grande pour permettre des mesures plus étendues, mais il faudrait placer le centre des anneaux dans d'autres régions de la nébuleuse.

Résultats. — Dans la région qui entoure le trapèze, la vitesse radiale moyenne par rapport au Soleil est de + 15km, 8 par seconde, c'est-à-dire que la nébuleuse et le Soleil s'éloignent l'un de l'autre. Ce nombre est la moyenne des valeurs trouvées pour 58 points répartis dans 12 directions autour du trapèze dans un rayon de 2' environ.

D'autre part, les mesures manifestent des variations de vitesses radiales d'un point à un autre; cette énorme masse gazeuse n'est pas en repos relatif. Dans certaines régions, les anneaux montrent des déformations locales, indiquant des mouvements rapides mais de faible étendue; de pareils mouvements se manifestent dans la région située au sud-est du trapèze, en allant vers l'étoile 685 de Bond. En outre, il existe de grands mouvements d'ensemble. Par rapport à la vitesse moyenne, la région NE s'éloigne avec une vitesse de l'ordre de 5km par seconde, tandis que la région SW se rapproche avec à peu près la même vitesse. En gros, la région étudiée a une sorte de mouvement de rotation autour de la ligne SE, NW, mais avec de nombreuses irrégularités.

Pour ce genre d'études, la méthode interférentielle a l'avantage de donner en une seule fois les vitesses radiales de toute une surface de l'astre, tandis qu'un spectroscope ordinaire ne permet d'étudier que les points projetés sur la fente. L'effet des vitesses radiales sur les interférences est considérable : avec la raie 3700 et une différence de marche de 2<sup>mm</sup>, la variation de vitesse radiale due au mouvement de la Terre produit, entre une quadrature et la suivante, une variation d'un anneau entier.

Longueur d'onde des raies du nébulum. — Une fois les vitesses radiales connues, on peut mesurer les longueurs d'onde des raies d'origine inconnue

et les ramener à la valeur qu'elles auraient pour une source en repos par rapport à l'observateur.

Nous avons fait cette détermination sur la forte ligne ultraviolette qui est double comme Wright l'a indiqué. La mesure des deux raies se fait sur le même cliché, obtenu avec un étalon interférentiel d'épaisseur choisie de telle manière que les systèmes d'anneaux des deux radiations soient complètement séparés. Une première mesure, faite avec une différence de marche de 260<sup> µ</sup> a donné une première approximation; la mesure définitive a été faite avec une différence de marche de 1<sup> mm</sup>, 3. Les valeurs, rapportées au système international des longueurs d'onde, sont 3726, 100, 3728, 838.

La première de ces deux raies est la plus intense. Les valeurs données sont exactes avec une précision de l'ordre du 100 d'Angström.

Ces mesures précises donnent une base sûre pour chercher l'identification de ces raies avec celles d'éléments terrestres. Le résultat est qu'elles ne sont émises par aucun corps connu.

PHOTOMÉTRIE. — Sur la loi de la réflexion de lumière par les substances mates.

Note de M. B. Fessenkoff, présentée par M. P. Puiseux.

Imaginons avec Zöllner, Lommel et Seeliger que la quantité L de lumière de longueur d'onde  $\lambda$  pénètre à une certaine profondeur à l'intérieur du corps, sous l'angle d'incidence i. Après s'être réfléchie sur un élément dv, une certaine quantité de lumière sort à travers un élément de surface ds, sous l'angle de réflexion  $\varepsilon$ .

On peut facilement démontrer que l'amplitude d'une onde lumineuse réfléchie par tous les points de l'élément dv = ds dr (r'étant la distance dv à la surface) dans la direction indiquée est proportionnelle à dr. Suivant la théorie connue de l'absorption, la lumière s'affaiblit sur les deux parcours dans le corps proportionnellement à

$$e^{-kr\left(\frac{1}{\cos i}+\frac{1}{\cos \varepsilon}\right)}$$

k étant le coefficient de l'absorption pour la lumière de longueur d'onde λ. Il en résulte que la quantité de lumière sortant de l'élément ds de la surface mate est égale à

$$Le^{-kr\left(\frac{1}{\cos i}+\frac{1}{\cos \varepsilon}\right)}ds(dr)^2$$
,

à un facteur constant près. Donc, l'amplitude de l'onde résléchie par l'élé-

ment ds dr est proportionnelle à

$$\sqrt{\mathbf{L}}\,e^{-rac{kr}{2}\left(rac{1}{\cos i}+rac{1}{\cos arepsilon}
ight)}\,dr.$$

Évaluons la différence des phases au point final de la trajectoire de lumière pour une onde réfléchie directement de l'élément superficiel ds et aussi par l'élément tel que dv. La différence des parcours est

$$\hat{o} = 2r \frac{\cos^2 \frac{i \pm \varepsilon}{2}}{\cos \varepsilon}.$$

Il faut prendre le signe —, si le rayon incident et le rayon réfléchi se trouvent du même côté de la normale.

En supposant que la vitesse de lumière est la même à l'intérieur qu'à l'extérieur du corps, la différence des phases sera la suivante :

$$\varphi = \frac{4\pi r \cos^2 \frac{i \pm \varepsilon}{2}}{\lambda \cos \varepsilon},$$

et, dans le cas général

$$\varphi = \frac{2\pi r}{\lambda} \left( \sqrt{\mu^2 - \sin^2 i} + \frac{\mu^2 \mp \sin i \sin \varepsilon}{\sqrt{\mu^2 - \sin^2 \varepsilon}} \right),$$

où μ est l'indice de réfraction.

Pour l'intensité résultante nous trouvons l'expression

$$q = \left[\int_0^{\rm R}\!\sqrt{\rm L}\,e^{-\frac{kr}{2}\left(\frac{1}{\cos i} + \frac{1}{\cos \varepsilon}\right)}\cos\varphi\,dr\right]^2 + \left[\int_0^{\rm R}\!\sqrt{\rm L}\,e^{-\frac{kr}{2}\left(\frac{1}{\cos i} + \frac{1}{\cos\varepsilon}\right)}\sin\varphi\,dr\right]^2,$$

où R représente la profondeur de la couche pénétrable par la lumière.

En remarquant que

$$e^{-\frac{kR}{2}\left(\frac{1}{\cos i} + \frac{1}{\cos \epsilon}\right)}$$

est sensiblement zéro, nous avons

$$q = q_0 \frac{\left[ (\lambda k)^2 + 16\pi^2 \right] \cos^2 i \cos^2 \varepsilon}{\frac{(\lambda k)^2}{4} (\cos i + \cos \varepsilon)^2 + 16\pi^2 \cos^4 \frac{i \pm \varepsilon}{2} \cos^2},$$

 $q_0$  étant la valeur de q correspondant à  $i=\varepsilon=0$ . Dans le cas général, on a de la même façon

$$q = q_0 \frac{\left[\left(\frac{\lambda k}{\mu}\right)^2 + 16\pi^2\right] \cos^2 i \cos^2 \varepsilon}{\frac{1}{4} \left(\frac{\lambda k}{\mu}\right)^2 (\cos i + \cos \varepsilon)^2 + 16\pi^2 \cos^2 i \frac{\cos^2 \varepsilon}{\cos^2 \varepsilon_1} \cos^4 \frac{i_1 \pm \varepsilon_1}{2},$$

où i, et ε, sont définis par les égalités

$$\sin i_1 = \frac{\sin i}{\mu}$$
 et  $\sin \varepsilon_1 = \frac{\sin \varepsilon}{\mu}$ .

Ces formules contiennent les paramètres qui caractérisent la nature de lumière et les propriétés du corps. La première pour i=0 se réduit à

$$q = q_0 \frac{\cos^2 \varepsilon}{\cos^4 \frac{\varepsilon}{2}}.$$

Nous allons comparer cette loi avec les observations d'Angström sur les corps mats, pour lesquels on peut admettre que  $\mu$  diffère sensiblement de l'unité.

Comme on le voit, l'accord est assez satisfaisant.

CHIMIE PHYSIQUE. – Influence des dissolvants sur l'activité optique des éthers camphoriques. Note de MM. J. Minguin et R. Bloc, présentée par M. Haller.

On sait, d'après de nombreux travaux, que la nature du dissolvant exerce une influence, plus ou moins prononcée, sur l'activité optique de certaines molécules.

Les éthers camphoriques, comme nous venons de nous en rendre compte, sont particulièrement sensibles à cette action.

Nous avons préparé des éthers acides de la série ortho, de la série allo et aussi des éthers neutres, en suivant les indications de Friedel, Haller, Brühl (').

Nous les avons examinés au polarimètre, en solution dans l'alcool absolu, dans le benzène et le toluène.

Les Tableaux suivants récapitulent nos observations qui ont été faites en lumière jaune, avec un tube de 20°m, à une température moyenne de 16°.

<sup>(1)</sup> FRIEDEL, Comptes rendus, t. 113, p. 825. — HALLER, Comptes rendus, t. 114, p. 1516. — BRÜHL, D. chem. G., t. XXIV, p. 3409; t. XXV, p. 1796.

## ÉTHERS CAMPHORIQUES ACIDES.

## Série ortho ou éthers acides d'éthérification

			Solvant	
•			Benzène angle observé.	
Orthocamphorate acide de mé- thyle. Point de fusion 76°	$\frac{M}{200} = r, 07$	$\alpha = 4.20'$	$\alpha = 6.14'$	$\alpha = 6^{\circ}$
thyle. Point de fusion 76°	$\frac{M}{100} = 2,14$	$\alpha = 9$	$\alpha = 12.38$	-
Orthocamphorateacided'éthyle. Liquide sirupeux	$\sqrt{\frac{M}{200}} = 1,14$	$\alpha = 3.28$	$\alpha = 4.58$	$\alpha = 4,40'$
Orthocamphorate acide de pro-	$\sqrt{\frac{M}{200}} = 1,21$	$\alpha = 3.20$	$\alpha = 4.52$	$\alpha = 4.30$
pyle. Liquide sirupeux	,			
Orthocamphorate acide de bu- tyle. Liquide sirupeux	$\int \frac{M}{200} = 1,28$	$\alpha = 3.20$	$\alpha = 4.50$	$\alpha = 4.38$
tyle. Liquide sirupeux	$\frac{M}{100} = 2,56$	$\alpha = 6.48$	$\alpha = 9.36$	•

La saponification de quelques-uns de ces éthers et des suivants nous a fourni de l'acide camphorique de même pouvoir rotatoire que celui de l'acide dont nous sommes partis,  $\alpha = 7^{\circ}34'$  pour  $\frac{M}{100} = 2^{g^{\circ}}$  dans  $25^{\text{cm}^{\circ}}$  d'alcool absolu avec un tube de  $20^{\text{cm}}$ .

Série allo ou éthers-acides de saponification.

	Poids		Solvant.			
	de substance dans 25cm <sup>3</sup> .	Alcool angle observé.	Benzène angle observé.	Toluène angle observé.		
Allocamphorate acide de mé- thyle. Point de fusion 86°	$\frac{M}{200} = r, 07$	$\alpha = 3.48'$	$\alpha=3^{\circ}.52^{'}$	$\alpha = 3.58'$		
Allocamphorate acide d'éthyle. Point de fusion 56°	$\frac{M}{200} = 1,14$	$\alpha = 4.4$	$\alpha = 4.4$			
Point de fusion 56°	$\frac{M}{100}=2,28$	$\alpha = 8.10$	$\alpha = 8.10$	$\alpha = 8.10$		
Allocamphorate acide de propyle provenant de l'éther mixte allopropylorthométhyle. Sirop épais	$\left.\begin{array}{l} \frac{M}{100} = 2,42 \end{array}\right.$	α=7	α=7	$\alpha = 7.14$		
		-				

## ÉTHERS CAMPHORIQUES NEUTRES.

		Sol	vant.
•	Poids de substance dans 25 <sup>cm3</sup> .	Alcool angle observé.	Benzène angle observé.
Camphorate neutre de méthyle 1. Point	$\frac{M}{200} = \iota, \iota 4$	$\alpha = 4.24$	$\alpha = 5.36$
d'ébullition 155°, pression 1cm	$\frac{M}{100} = 2,28$	$\alpha = 8.56$	$\alpha = 11$
Camphorate neutre d'éthyle. Point d'ébulli-	$\frac{M}{100} = 2,56$	$\alpha = 7.30$	$\alpha = .9$
Camphorate neutre de propyle. Point d'ébul-	$\frac{M}{100} = 2,84$	$\alpha = 7$	$\alpha = 8.12$

En examinant la série ortho, on s'aperçoit, une fois de plus, que, le premier terme mis à part, l'activité optique moléculaire est sensiblement constante en solution alcoolique.

Elle est également constante en solution benzénique et toluénique, mais considérablement exaltée. Cette exaltation ne se manifeste pas dans la série allo. Les déviations observées sont les mêmes dans l'alcool et dans la benzine, et, à peu de chose près, dans le toluène.

Une différence analogue, dans l'action modificatrice de mêmes dissolvants sur des isomères, a été remarquée autrefois par M. Haller (').

Il montre, en effet, que les mêmes solvants qui donnent un pouvoir rotatoire constant pour les camphols, font varier très notablement celui des isocamphols.

Les éthers neutres se comportent comme les éthers acides ortho, c'està-dire que leur activité optique est aussi exaltée par la benzine, mais à un degré moindre. Les différences constatées font environ la moitié de celles qu'on relève chez les éthers acides correspondants.

Nous avons voulu connaître l'état de ces molécules au sein de la benzine.

Les déterminations cryoscopiques sont les suivantes :

Orthocamphorate acide de méthyle P. M. = 214.	Dans la benzine	424
P. M. = 214.	Acide acétique	221
Orthocamphorate acide d'éthyle P. M.= 228.	Dans la benzine	454
Allocamphorate acide de méthyle P. M. = 214.	Benzine	421
P. M. = 214.	Acide acétique	225

<sup>(1)</sup> HALLER, Comptes rendus, t. 109, p. 187; t. 112, p. 143.

Allocamphorate acide d'éthyle P. M. = 228.	Benzine	453
Camphorate neutre de méthyle P. M. = 228.	Benzine	224
Camphorate neutre d'éthyle P. M. = 258.	Benzine	248

Dans la benzine, les éthers neutres ne sont pas associés moléculairement, tandis que les éthers acides ortho et allo, qui possèdent un oxhydryle, le sont.

Prochainement, nous indiquerons les effets d'autres dissolvants.

CHIMIE MINÉRALE. — Sur le chloro-iridate et le chloro-iridite de lithium. Note de M. Marcel Delépine, présentée par M. Armand Gautier.

Lors de mes recherches sur les chloro-iridates et les chloro-iridites de métaux monovalents (1), j'ai mis de côté les sels de lithium; l'objet de la présente Note est d'exposer la préparation de ces corps ainsi que leurs relations avec les sels correspondants de sodium.

L'existence du chloro-iridate de lithium avait été déjà signalée par Antony (2), qui obtint ce sel par action du chlore à 300° sur un mélange de chlorure de lithium et d'iridium; mais ce savant, sans donner d'analyse, se borna à décrire le chloro-iridate de lithium comme formant de petits cristaux aciculaires d'une belle couleur rouge grenat, un peu déliquescents.

I. Comme la préparation indiquée risque de donner un mélange de chloro-iridite et de chloro-iridate, si l'on chauffe un peu trop et surtout qu'elle oblige à employer un excès de chlorure alcalin, j'ai préféré préparer le chloro-iridate en saturant une solution d'acide chloro-iridique (³) par la quantité théorique de carbonate de lithium; en concentrant ensuite à sec sur l'acide sulfurique à froid, reprenant par juste assez d'eau de chlore pour tout dissoudre, puis faisant ensuite évaporer lentement, toujours à froid sur l'acide sulfurique, on obtient des cristaux noirs, assez gros, excessivement déliquescents, qui ne se séparent que lorsque la solution est devenue sirupeuse tant est grande leur solubilité. Leur formule est

<sup>(1)</sup> M. Delepine, Comptes rendus, 1908: t. 146, p. 1267; t. 147, p. 198; — t. 149, 1909, p. 1072.

<sup>(2)</sup> U. Antony, Gazz. chim. ital., t. 23 (I), 1893, p. 190.

<sup>(3)</sup> M. Delépine, Comptes rendus, t. 153, 1911, p. 60.

IrCl<sup>a</sup>Li<sup>2</sup>, 6H<sup>2</sup>O, elle correspond donc à celle du chloro-iridate de sodium; ils sont très solubles dans l'eau et l'alcool; leur solution est rouge brun comme celle des chloro-iridates alcalins.

Dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, ou à 100° dans l'air sec, ces cristaux perdent 4H<sup>2</sup>O seulement; on peut même nettement observer un premier départ de 2H<sup>2</sup>O (sur l'acide à 93 pour 100 de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> environ), si l'on ne fait pas le vide.

Si l'on met le chloro-iridate de lithium à cristalliser avec son poids de chloro-iridate de sodium, les premiers cristaux séparés sont ce dernier sel presque pur; dans une expérience de ce genre, ils correspondaient en effet, à l'état desséché, à la formule Ir Cl<sup>6</sup> Li<sup>0,07</sup> Na<sup>1,93</sup>. Je n'ai pas poussé plus loin la syncristallisation des chloro-iridates, mais j'ai poursuivi celle des chloro-iridites.

II. Si l'on fait bouillir la solution de chloro-iridate dilithique avec un peu d'alcool, le sel passe à l'état irideux; après concentration, on n'obtient pas l'aquo-pentachloro-iridite dilithique Ir(H<sup>2</sup>O)Cl<sup>5</sup>Li<sup>2</sup>, ni le chloro-iridite acide IrCl<sup>6</sup>Li<sup>2</sup>H qui auraient pu se former, puisqu'il n'y a que 2<sup>at</sup> de lithium disponibles pour 1<sup>at</sup> d'iridium, mais de l'hexachloro-iridite trilithique IrCl<sup>6</sup>Li<sup>3</sup>, accompagné d'acide chloro-irideux plus ou moins décomposé qui reste dans les eaux mères,

```
3 \operatorname{Ir} \operatorname{Cl}^6 \operatorname{Li}^2 + 3 \operatorname{H} = 3 \operatorname{Ir} \operatorname{Cl}^6 \operatorname{Li}^2 \operatorname{H} = 2 \operatorname{Ir} \operatorname{Cl}^6 \operatorname{Li}^3 + \operatorname{Ir} \operatorname{Cl}^6 \operatorname{H}^3 aq.
```

Le sel trilithique peut être extrait, bien cristallisé, avec 12 H<sup>2</sup>O. Comme pour le sel de sodium, le terme aquopentachloré ne se forme donc pas dans les circonstances où prennent naissance les aquo-pentachloro-iridites de potassium, de rubidium, de cæsium et d'ammonium.

Pour préparer l'hexachloro-iridite trilithique, il y a naturellement avantage à ajouter, au chloro-iridate que l'on réduit par l'alcool, une quantité de chlorure de lithium égale à la moitié de celle qu'il contient déjà, de façon à transformer tout le chlorure d'iridium en chlorosel, ou bien à se servir d'oxalate de lithium comme réducteur :

Après une concentration convenable, on obtient de très gros rhomboèdres, noirs, déliquescents, très solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, ressemblant absolument au sel sodique, cristallisant comme lui avec 12<sup>mol</sup> d'eau, mais les perdant plus difficilement en une série d'étapes sur lesquelles il y aura lieu de revenir.

Le chloro-iridite de lithium mis à cristalliser avec le sel de sodium laisse séparer en premier lieu un chlorosel en gros rhomboèdres non déliquescents, à peine lithifères. Ainsi, deux solutions préparées en réduisant du chloro-iridate de sodium par l'oxalate de lithium et contenant par conséquent Ir Cl<sup>6</sup> Na<sup>2</sup> Li, soit 2 Ir Cl<sup>6</sup> Na<sup>3</sup> pour Ir Cl<sup>6</sup> Li<sup>3</sup>, ont fourni d'abord, l'une, des cristaux de composition Ir Cl<sup>6</sup> Na<sup>2,9</sup> Li<sup>0,1</sup>, l'autre, des cristaux de composition Ir Cl<sup>6</sup> Na<sup>2,5</sup> Li<sup>0,13</sup>, toujours avec 12 H<sup>2</sup>O; mais après avoir séparé suffisamment de sel sodique, on voit succéder aux rhomboèdres des cristaux très allongés qu'un examen superficiel permet de considérer commé des prismes hexagonaux  $e^2$ 

surmontés, soit d'une pyramide  $pe^{\frac{1}{2}}$ , soit d'une forme primitive de rhomboèdre (d'après M. Duffour, ce rhomboèdre serait un peu plus aigu que celui du sel de

sodium pur).

Les nouveaux cristaux ont la formule Ir Cl<sup>6</sup> Na<sup>2</sup> Li; puisque la solution primitive avait cette composition et qu'on en a séparé du sel plus sodique, il y avait lieu de s'attendre, en poussant plus loin la cristallisation, à un sel plus riche en lithium; en fait, j'ai obtenu, à la suite des cristaux précédents, une nouvelle quantité de cristaux aiguillés, de formule Ir Cl<sup>6</sup> Na<sup>1,1</sup> Li<sup>1,9</sup>, 12 H<sup>2</sup> O.

Ces cristaux ne sont stables qu'en présence d'une solution chargée de sel plus riche en lithium. En effet, les ayant redissous dans l'eau, j'ai récolté de nouveau de gros rhomboèdres très sodiques, de composition IrCle Na<sup>2,67</sup>Lie,33, 12 H<sup>2</sup>O; à ceux-ci succédèrent des aiguilles hexagonales très faiblement déliquescentes, contenant IrCle Na Li<sup>2</sup>, 12 H<sup>2</sup>O.

Bien entendu, la plupart de ces compositions ne représentent probablement que des moyennes d'un ensemble variable du centre à la périphérie du cristal, puisque la nature de la solution nourricière change à chaque accroissement de celui-ci.

En résumé, le chloro-iridate et le chloro-iridite de lithium ont leur composition calquée sur celles des sels de sodium. De plus, dans un mélange de chlorosels de lithium et de sodium, ceux-ci se séparent les premiers avec très peu de lithium; si, tout au moins en ce qui concerne les chloro-iridites, la cristallisation est poursuivie, on obtient des cristaux mixtes qui, de Ir Cl<sup>6</sup> Na<sup>2</sup> Li à Ir Cl<sup>6</sup> Na Li<sup>2</sup>, ont une forme cristalline très allongée, se distinguant de celle des rhomboèdres (souvent primitifs) en laquelle cristallisent les sels purement sodiques ou lithiques.

CHIMIE MINÉRALE. — Extraction du germanium des eaux de Vichy.

Note de M. Jacques Bardet, présentée par M. Ch. Moureu.

Dans une Note précédente ('), j'ai indiqué comment l'analyse spectrographique des eaux minérales m'avait permis d'y reconnaître la présence

<sup>(1)</sup> J. BARDET, Comptes rendus, t. 157, p. 224.

d'un très grand nombre de métaux lourds, entre autres celle, presque constante, du germanium et du gallium. Des recherches ultérieures, faites en collaboration avec M. C. Boulanger (¹), nous ont prouvé que ce dernier corps devait être recherché dans les minerais d'aluminium, qu'il accompagne toujours. Pour le germanium, au contraire, on en est encore à chercher une source d'un rendement sûr et pas trop onéreux : le gisement d'argyrodite de Freiberg est épuisé, et le traitement des blendes, où le germanium fut découvert par M. G. Urbain (²), est long et coûteux. J'ai donc pensé qu'on pourrait s'adresser, pour extraire le germanium, aux résidus d'évaporation des eaux minérales.

Je me suis pour cela adressé à la Compagnie fermière de Vichy, qui a très obligeamment mis à ma disposition les résidus de fabrication des sels de Vichy. Le premier chauffage de l'eau amène la décomposition des bicarbonates dissous, et la précipitation de la totalité des carbonates terreux. J'ai reconnu que cette précipitation amenait celle de la plupart des métaux contenus dans l'eau : antimoine, cuivre, bismuth, étain, plomb, germanium, etc.

Le carbonate de calcium est dissous dans l'acide chlorhydrique. La solution est saturée par l'acide sulfhydrique. Les sulfures obtenus sont dissous dans l'acide azotique fumant. La solution est évaporée à sec et le résidu dissous dans l'eau faiblement acidulée d'acide chlorhydrique. On fait alors des précipitations fractionnées par l'hydrogène sulfuré qui débarrassent totalement du plomb, du cuivre et du bismuth, et partiellement de l'étain et de l'antimoine. Il ne reste plus en solution qu'une partie de l'étain et de l'antimoine, la totalité du germanium et surtout de l'arsenic. On se débarrasse de ce dernier par la mixture magnésienne et l'on précipite le reste par l'hydrogène sulfure en solution très acide. Les sulfures sont purifiés par la méthode de Winkler, c'est-à-dire par la neutralisation exacte de leur solution dans l'ammoniaque par l'acide sulfurique, ce qui détermine la précipitation à l'état de sulfure de tout ce qui n'est pas germanium. Celui-ci, resté seul en solution, est précipité par l'addition d'un excès d'acide et passage de l'hydrogène sulfuré. Le sulfure est transformé en oxyde par l'acide azotique. Toutes ces opérations sont suivies au spectographe et chacune d'elles est répétée le nombre de fois nécessaire pour ne pas laisser perdre de germanium.

Le traitement ainsi conduit m'a donné, pour 100kg de dépôt calcique, 05,060 d'oxyde de germanium pur. D'après M. Sabourdy, directeur des laboratoires de la Compagnie fermière de Vichy, 100kg de dépôt représentent le résidu de 250000 d'eau minérale. La teneur en oxyde de germa-

<sup>(1)</sup> C. Boulanger et J. Bardet, Comptes rendus, t. 157, p. 718.

<sup>(2)</sup> G. URBAIN, Comptes rendus, t. 149, p. 602.

nium serait donc au minimum de 24 de milligramme par litre d'eau. La minéralisation moyenne des sources de Vichy étant de 6,64, le germa-

nium métal y serait contenu dans la proportion de 400000000.

Ce chiffre est un minimum, vu l'incertitude d'un premier traitement de cette importance; il n'en montre pas moins que les eaux minérales, étant donné la facilité du traitement de leurs résidus, pourraient devenir une source exploitable de germanium.

HISTOLOGIE. – L'appareil de soutien de la région acoustique interne. Note de M. Vasticar, présentée par M. Henneguy.

L'appareil de soutien de la région acoustique interne est, chez le Lapin, constitué de la façon suivante :

1º Un corps de soutien principal. Ce corps est représenté par une cellule de forme et de nature particulières occupant la partie la plus externe de la région acoustique interne (c. s., fig. 1). Elle a la forme d'un prisme dont la base est appliquée contre les piliers et dont l'arête s'insinue entre les corps de deux cellules ciliées contiguës (c. s., fig. 3). Dans la région moyenne qui correspond à la grande courbure des piliers internes sa forme est généralement angulaire et les corps de cellule viennent au contact les uns des autres. Le segment supérieur est effilé. La cellule est constituée par du tissu dense à fine striation longitudinale. Son noyau plus petit que celui de la cellule ciliée siège à la hauteur de la sangle spirale interne. (n. c. s., fig. 1). Il est situé en pleine substance ou le plus souvent entouré d'une zone cytoplasmique restreinte. Cette cellule donne naissance à des prolongements pseudopodiques qui ont la forme de fines tiges cylindriques dont l'axe est occupé par un faisceau de filaments se colorant facilement en fixant le rouge de l'hématoxyline.

2º Un prolongement basal. La cellule de soutien repose sur la lèvre tympanique par une base plus ou moins étalée (p,b.,fig. 1). Elle fournit souvent un prolongement basal différent du premier et qui est plus grêle, cylindrique et régulièrement calibré. Il contourne à faible distance les piliers internes en dedans desquels il prend son point d'insertion.

3º Des prolongements circulaires. De différents points de sa masse, étagés

sur toute sa hauteur, naissent un grand nombre de prolongements cylindriques plus fins se portant dans des directions diverses (p. c., fig. 1). Ils bifurquent et s'anastomosent bout à bout avec ceux des cellules de soutien voisines pour envelopper comme de cerceaux le corps de la cellule ciliée interne. Ces prolongements se retrouvent sur n'importe quelle préparation sous l'aspect de bâtonnets courts et brillants dont le faisceau filamenteux central est fortement coloré sur la tranche de section.

4º Des formations globuleuses. Du segment supérieur de la cellule de soutien se détache une formation pédiculée à son origine et qui se transforme vers la profondeur en masses globuleuses s'insinuant entre les corps

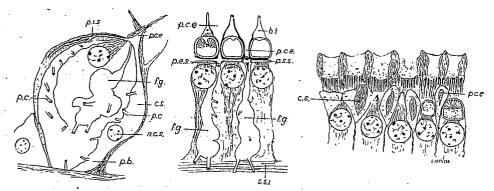


Fig. 1. — Coupe axiale Fig. 2. — Coupe sagittale. Fig. 3. — Coupe tangentielle du limaçon. à la surface.

Abrév.: b.t., bande triangulaire; c.s., corps de soutien principal; f.g., formations globuleuses n.c.s., noyau de la cellule de soutien; p.b., prolongement basal; p.c., prolongements circulaires; p.c.e., prolongement céphalique externe ou phalangien; p.i.s., prolongement interne superficiel; p.s.s., prolongement superficiel spiral; s.s.i., sangle spirale des piliers internes.

de deux cellules ciliées contiguës (f. g. fig., 1 et 2). Elles sont également formées de tissu dense et opaque qui masque souvent une grande partie des éléments cellulaires voisins en leur infligeant des formes bizarres et toujours nouvelles qui n'ont rien de réel. L'intérieur de ces formations contient une masse assez importante de tissu colorable. Elles donnent aussi naissance à un certain nombre de prolongements à direction variable et dont les inférieurs descendent jusqu'à la lèvre tympanique sur laquelle on les trouve implantés verticalement.

5° Un prolongement céphalique externe. Le segment céphalique du corps de soutien s'amincit vers le haut et s'aplatit latéralement en s'engageant dans l'espace étroit qui sépare les têtes des cellules ciliées internes,

(c. s., fig. 3). Il fournit un prolongement assez volumineux qui se porte en dehors (p. c. e., fig., 1, 2, 3). Placé d'abord dans un plan un peu inférieur à celui des anneaux qui arrivent, au-dessus de lui, au contact l'un de l'autre, il vient émerger, au niveau de leur bord externe, s'étalant en une bande qui s'élargit en s'accolant aux bandes triangulaires des anneaux des cellules ciliées internes (b. t., fig. 1).

6° Des prolongements céphaliques verticaux, émanant des parties latérales de la portion amincie du corps de soutien, s'insèrent sur les bords latéraux des anneaux des cellules ciliées internes dont ils constituent les prolongement verticaux.

7° Un prolongement interne superficiel. Ce prolongement peut être considéré comme la continuation vers l'axe de l'organe du prolongement externe ou phalangien. Il se dirige en dedans appliqué sur-la surface extérieure de la cellule limite intercalaire. Il est aplati et légèrement variqueux. Son trajet est sinueux. Il bifurque en envoyant une branche de même valeur sur la cellule limite voisine (p. i. s., fig. 1 et 2). Tous ces prolongements finissent par s'anastomoser avec leurs voisins sur le versant axial de ces cellules.

8º Prolongements superficiels spiraux. La jonction du corps principal de soutien, d'une part, au prolongement externe et, de l'autre, au prolongement interne superficiel détermine la formation d'un épaississement qui déborde plus ou moins en dedans la ligne des anneaux ciliés. De chacune des parties latérales de cet épaississement se détache un prolongement court parallèle au bord axial de ces anneaux et qui se réunit bout à bout avec un prolongement identique venu du corps de soutien voisin (p. s. s., fig. 2). Si la surface de cet épaississement, qui offre une certaine saillie munie souvent d'un bâtonnet, a été légèrement entamée par la lame du microtome elle laisse apercevoir sa substance centrale sous l'aspect d'un champ losangique plus coloré que les bords. Si la section a été complète on n'apercoit plus que la coupe plus ou moins en biais du prolongement céphalique externe dont le faisceau filamenteux central fournit un point plus coloré entouré d'une zone claire de tissu compact (p. c. e., fig. 2).

BACTÉRIOLOGIE. — Expériences sur la vie sans microbes. Élevage aseptique de cobayes. Note de MM. MICHEL COHENDY et EUGÈNE WOLLMAN, présentée par M. Roux.

Il est actuellement établi que des animaux appartenant aux groupes les plus divers et pourvus normalement d'une riche flore intestinale peuvent être élevés dans les conditions d'une asepsie parfaite sans qu'il en résulte pour eux une infériorité quelconque par rapport aux témoins non aseptiques (').

En ce qui concerne les Mammifères, Nuttall et Thierfelder avaient montré que le petit cobaye peut parfaitement vivre et augmenter de poids en l'absence de microbes; malheureusement la durée très courte de leurs expériences (13 jours au maximum) rendait les résultats sujets à critique. C'est pour cette raison que nous avons voulu étendre au cobaye nos recherches sur la vie aseptique. Pendant que nos expériences étaient en marche, Küster (2) a publié un travail sur la vie aseptique d'un Mammifère, le chevreau, dont les résultats concordent parfaitement avec ceux que nous avons nous-mêmes obtenus.

Les cobayes sont extraits aseptiquement de l'utérus par section césarienne à un moment aussi rapproché que possible de la mise-bas et introduits aussitôt dans l'appareil d'élevage (3) contenant une provision d'aliments (foin, luzerne, son, cakes), stériles. Un dispositif spécial permet d'y amener du lait stérile en quantité voulue.

Lorsque l'utérus contient deux ou plusieurs petits, on en garde un ou plusieurs comme témoins. Ceux-ci sont élevés dans les mêmes conditions d'alimentation et de température que les animaux en expérience, mais sont dès leur naissance exposés à la contamination microbienne.

Le poids initial de l'animal en expérience est donné par la différence des poids de

<sup>(1)</sup> COHENDY (élevage du poulet); WOLLMAN (élevage de tétards et de mouches); GUYENOT (élevage de mouches).

<sup>(2)</sup> Un chevreau a été élevé aseptiquement pendant 12 jours, son poids a augmenté plus que celui du témoin; dans une autre expérience qui a duré 35 jours, le poids du jeune animal aseptique a augmenté de 100 pour 100 (de 2250s à 5500s).

<sup>(3)</sup> Appareil construit par Cohendy pour l'élevage aseptique du poulet (Comptes rendus, t. 154, p. 533, et Annales de l'Institut Pasteur, t. XXVI, p. 106). Les modifications qui y ont été apportées, les détails techniques et la marche des expériences seront décrits dans un prochain numéro des Annales de l'Institut Pasteur.

la mère, avant et après l'extraction du petit; celui des témoins est déterminé directement.

A la fin de l'expérience, l'asepsie est contrôlée par l'ensemencement du contenu de l'appareil ainsi que de celui du tube digestif. Quelquefois des parties entières (pattes) du petit animal sont mises en gélose nutritive. En même temps, des préparations microscopiques sont faites avec le contenu des différentes parties du tube digestif.

Nos expériences comprennent une série de neuf élevages dont quatre d'une durée de 16, 18, 21 et 29 jours se sont montrés stériles. Dans ces quatre élevages le poids des cobayes a augmenté respectivement de 19<sup>g</sup>, 11<sup>g</sup>, 17<sup>g</sup> et 32<sup>g</sup> ce qui représente 21 pour 100; 9 pour 100; 19,9 pour 100 et 33,5 pour 100 du poids initial.

Le poids des témoins a augmenté de 8,7 pour 100 à 24 pour 100 dans

les mêmes périodes.

Les dosages de l'azote total et de la cellulose (par hydrolyse) dans les excréments n'ont pas révélé de différence sensible entre les cobayes asep-

tiques et leurs témoins.

Ces résultats établissent le fait avancé par Nuttall et Thierfelder sur la possibilité d'élever des cobayes aseptiquement. Joints à ceux obtenus par Küster sur le chevreau, ils complètent les données acquises sur la vie aseptique des animaux et montrent que les Mammifères, eux aussi, peuvent utiliser leurs aliments et se développer en dehors de toute intervention microbienne.

La voie se trouve donc ouverte aux travaux qui nécessitent l'élimination de la flore microbienne normale : études sur le rôle des diverses espèces de microbes dans les voies digestives, sur les associations microbiennes, sur les affections microbiennes d'origine intestinale, etc. C'est dans cette direction que nous nous proposons de conduire nos recherches.

BACTÉRIOLOGIE. — Traitement de la blennorragie par la méthode des virus-vaccins sensibilisés. Note de M. Louis Cruveilnier, présentée par M. Roux.

M. Besredka (¹) a imaginé un procédé d'atténuation des virus basé sur leur mise en contact avec des sérums spécifiques qui a permis d'obtenir des

<sup>(1)</sup> Besnedka, Annales de l'Institut Pasteur, 1901, p. 227 et 1902, p. 918; Comptes rendus, t. 134, 1902, p. 1330.

vaccins actifs contre un grand nombre de maladies telles que la peste, le choléra, la fièvre typhoïde, la rage, la clavelée, etc.

Nous avons été les premiers à appliquer et à adapter au gonocoque cette méthode des virus-vaccins sensibilisés et, après nous être assurés par de nombreuses expériences chez les animaux, puis par un essai sur nous-mêmes, de l'innocuité complète du virus-vaccin sensibilisé antigonococcique, nous avons pensé que nous étions en droit d'intervenir chez des malades (1).

Le sérum, auquel nous avons eu recours dans nos interventions, provenait de chèvres immunisées par la voie veineuse, au moyen d'injections subintrantes. Nous avons toujours employé des cultures de 24 heures à 48 heures ensemencées sur gélose-ascite-sérum de lapin.

Il nous a semblé qu'il n'était pas utile de prélever sur le malade lui-même les gonocoques qu'il s'agissait de sensibiliser et nous les avons empruntés à un stock de cultures dont la plupart des échantillons ont été isolés par nous depuis peu. Nous laissons les gonocoques et le sérum antigonococcique en présence durant 24 heures à la glacière.

Nos injections ont été pratiquées de préférence dans le tissu cellulaire sous-cutané et ont été répétées, suivant les cas, à des intervalles différents, mais le plus habituellement 2 ou 3 fois par semaine.

Nous avons injecté des doses variables, mais d'ordinaire il nous a semblé que, pour obtenir une action véritablement utile, il fallait arriver à injecter  $\frac{1}{5}$  ou  $\frac{1}{4}$  de la culture d'un tube de  $18 \times 22$  laissé de 24 à 48 heures à l'étuve; soit environ 5 milliards de microbes. Nous avons pratiqué plus de 2000 piqûres et chez aucun malade nous n'avons obtenu de réaction importante. Celle-ci varie avec les individus et elle est fonction de la dose injectée. Quelques-uns de nos malades ont accusé une légère élévation de la température. Plus souvent, on observe une réaction locale caractérisée par une douleur dont la durée, d'ordinaire de quelques heures, ne dépasse pas 48 heures et qui est facilement calmée par l'application de compresses d'eau très chaude ou de pommade au garacol.

Les malades sur lesquels nos essais ont porté particulièrement étaient atteints d'orchite, de rhumatisme aigu, de salpingite, de cystite, de prostatite (2). Dans tous ces cas, les résultats ont été excellents. Maintes fois, nous avons éprouvé l'utilité du vaccin sensibilisé dans le rhumatisme chro-

<sup>(1)</sup> Louis Cruveilhier, Comptes rendus de la Société de Biologie, 4 janvier 1913.

<sup>(2)</sup> Louis Cruveilhier, Comptes rendus de la Société de Biologie, 19 avril, 28 juin, 5 juillet, 12 juillet, 22 novembre, 6 décembre 1913; Paris-Médical, août 1913.

nique, alors même que la nature gonococcique de l'affection n'était pas évidente.

Aussi pensons-nous que au cours des rhumatismes non modifiés par le traitement habituel, il y a lieu d'avoir recours au vaccin sensibilisé antigonococcique, surtout lorsque la recherche de la déviation du complément, que nous pratiquons actuellement systématiquement chez tous nos malades,

est positive.

C'est particulièrement au cours des complications de l'infection blennorragique que l'action du virus-vaccin sensibilisé nous a paru manifeste. Nous en avons toutefois retiré des effets utiles dans l'uréthrite aiguë (¹). La douleur et les phénomènes inflammatoires ont été favorablement et rapidement influencés chez la plupart des malades et nous avons bien souvent constaté, dès les premières piqures, une diminution notable de l'écoulement, puis fréquemment la guérison complète.

Nous croyons devoir insister tout particulièrement sur ce fait que, dans

aucun des cas traités, nous n'avons observé de complications.

Toutefois la guérison n'est pas constante et est toujours longue à obtenir. Elle ne s'observerait que dans 50 pour 100 des cas environ, et bien souvent on ne constaterait la cessation complète de l'écoulement qu'après

6 semaines, 2 mois ou même plus.

Nous avons pensé que les insuccès dans les uréthrites aiguës dépendaient de l'absence de traitement local et nous avons eu l'idée de mettre en présence de la lésion gonococcique et du microbe lui-même le sérum. Pour ce faire, nous introduisons dans l'urêthre des bougies gélatineuses auxquelles nous avons fait incorporer une grande proportion de sérum antigonococcique. De la sorte, nous pouvons produire une sorte de sensibilisation in vivo.

Les cas au cours desquels nous avons pu constituer ce traitement d'une façon suivie ne sont pas assez nombreux pour nous permettre de conclure à l'efficacité absolue des bougies dans tous les cas d'uréthrite aiguë; mais, d'ores et déjà, nous sommes en droit d'affirmer l'action favorable de cette méthode qui nous a permis d'obtenir la guérison complète en 3 semaines, 15 jours, 10 jours et, dans un cas où nous sommes intervenus le deuxième jour après le début de l'écoulement, en 6 jours.

Les bougies doivent être placées tous les jours, de préférence le soir,

quand le malade est couché et peut-être même deux fois par jour.

<sup>(1)</sup> Louis Cruveillier, The Lancet, 9 novembre 1913.

On peut les introduire quel que soit l'état inflammatoire des organes; leur fusion complète s'effectue d'ordinaire en 30 à 40 minutes.

Dans quelques cas de métrites, de vulvo-vaginite et de rectites gonococciques, nous avons obtenu des résultats non moins favorables au moyen de crayons, d'ovules ou de suppositoires.

Les cas d'uréthrites chroniques dans lesquels le vaccin antigonococcique est utile sont assez rares et, chez les malades atteints de cette affection, alors qu'on ne constate plus de gonocoques dans l'écoulement, les bougies ne donnent d'ordinaire aucun résultat appréciable. Nous avons obtenu alors des effets encourageants dont nous rendrons compte ultérieurement au moyen d'auto-vaccins obtenus par la sensibilisation des microbes isolés de l'urèthre en présence du sérum même du malade.

BACTÉRIOLOGIE. — Quelques considérations nouvelles à propos des cultures de gonocoques. Note de MM. Auguste Lumière et Jean Chevrotier, présentée par M. Roux.

Le milieu à base de moût de bière que nous avons proposé (') pour la culture du gonocoque et qui nous a paru éminemment favorable au développement de ce microorganisme a donné, à la plupart des expérimentateurs qui l'ont utilisé jusqu'ici, les résultats que nous avions annoncés.

Quelques insuccès nous ayant cependant été signalés, nous en avons recherché les causes qui semblent résider principalement dans le fait que le moût de bière n'est pas un produit défini et peut contenir, suivant ses origines, des substances très diverses.

Il est indispensable pour éviter tout échec d'employer des préparations ne renfermant que du\_malt d'orge avec ou sans houblon, mais exemptes de toute autre matière amylacée, sucrée ou de produits chimiques quelconques.

Le moût de bière renfermant environ 110<sup>g</sup> de sucres réducteurs par litre, nous avons recherché si cette forte concentration ne constituerait pas un obstacle à la végétation du diplocoque de Neisser, Chritmas ayant déjà observé (²) que le glucose n'était favorable au développement des cultures qu'à des doses ne dépassant pas 1 pour 1000.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 1er décembre 1913.

<sup>(2)</sup> Annales de l'Institut Pasteur, 1897, p. 612.

Nous avons reconnu que les dilutions comprises entre  $\frac{1}{4}$  et  $\frac{1}{2}$  correspondant de  $22^g$ , 5 à  $55^g$  de sucres réducteurs par litre sont, dans le cas du moût de bière, les plus favorables au développement du gonocoque.

La réaction du milieu semble également jouer un rôle important et l'alcalinisation du moût est indispensable.

Nous avons, en outre, remarqué que, parmi les matières albuminoïdes qu'on peut avantageusement ajouter au moût de bière, le sérum d'âne employé à la dose de  $\frac{1}{10}$  semble particulièrement intéressant.

Enfin, il convient d'attirer l'attention sur ce fait qu'il faut ensemencer largement les milieux avec une ou même plusieurs gouttes de pus; l'ensemencement avec des traces de matières purulentes gonococciques ne suffisant pas toujours à assurer la réussite des cultures.

Nous avons pratiqué jusqu'ici, en prenant les précautions qui viennent d'être indiquées, plusieurs centaines d'ensemencements de pus blennorragique provenant d'uréthrites aiguës ou chroniques, sans avoir jamais eu d'échec.

Dans quelques cas chroniques, les associations bactériennes nous ont donné des cultures mixtes plus ou moins contaminées, mais toutes nos cultures ont été positives et nous ont fourni dans la plupart des cas du gonocoque typique pur (¹).

Nous signalerons en terminant une dernière particularité résultant de nos recherches.

Jusqu'ici les bactériologistes ont considéré le gonocoque comme un aérobie, les tentatives de cultures dans le vide ayant toujours échoué; or nous avons pu cultiver sur notre milieu toutes nos souches sans exception, soit en les mettant à l'abri de l'air par une couche d'huile de vaseline, soit en les plaçant dans le vide.

Les tentatives antérieures d'autres expérimentateurs avaient échoué dans ce cas comme dans les essais de résistances aux basses températures, à cause sans doute de l'insuffisance des milieux de cultures.

<sup>(1)</sup> Les tentatives de cultures sur milieux à base de moût de raisin n'ont pas conduit à des résultats aussi complets et aussi certains que ceux qui nous ont été donnés par le moût de bière.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Essai de la diastase amylolytique du pancréas. Note (1) de M. P. Macquaire, présentée par M. A. Gautier.

Il m'a paru intéressant de déterminer la puissance d'hydrolyse du pancréas frais sur la fécule pendant le laps de temps de 1 heure recommandé par les méthodes officielles.

Pour cela j'ai eu recours aux pancréas de 400 porcs sacrifiés le matin même du jour où j'ai fait l'essai, afin de me mettre ainsi à l'abri des causes d'erreurs qui peuvent se présenter lorsqu'on agit sur l'organe d'un seul animal.

Les pancréas, débarrassés de graisse, ont été rapidement réduits en une pulpe dont j'ai prélevé 5 centigrammes.

Dans une première série d'essais, j'ai mis cette pulpe en contact successivement avec 15, 25, 35, 45, 55 et 65 de fécule de pommes de terre lavée; maintenue 1 heure à la température de + 55°C., la fécule avait été transformée en empois du volume proportionnel à sa quantité, sans toutefois dépasser la limite de 1005 en poids imposée par les méthodes officielles.

Dans une deuxième série d'expériences j'ai répété les essais ci-dessus, mais en prenant successivement 5%, 10%, 15%, 20% et 25% de pulpe pancréatique, et j'ai dosé le sucre réducteur au bout de 1 heure.

J'ai consigné, dans le Tableau suivant, les résultats obtenus :

Fécule lavée et desséchée à + 38°C.	Eau en quantité suffisante pour empois.	Sucre réducteur exprimé en glycose.	Coefficient de saccharification pour 100.	Quantité de sucre réducteur calculée d'après ce coefficient.
•	P	ancréas frais :	og, <b>o</b> 5	
	(diges	tion 1 heure, to	+ 55°C.).	
g I	g 20	0,440	44	0,44
2	40	0,800	40	0,88
3	60	1,068	35,6	1,32
4	80	1,176	29,4	1,76
5	100	1,380	27,6	2,20
6 .	100	1,570	26, I	2,64
· ·	Pancréas fr	ais: og, το (mên	ne t <b>emp</b> érature).	
1	20	0,440	- 44	0,44
õ	100	ι,780	35,6	2,20
6.	. 100	2,000	33	2,64

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 27 février 1914.

g	g	. 15	15	, .
1	20	0,450	45	0,45
õ	100	1,920 -	38,4	2,25
6	. 100	2,050	34, r ·	2,70
	•	ais: 08, 20 (même		
			/ <sub>4</sub> / <sub>3</sub>	
1	20	. 0,450	. 45	0,45
1 5	100	1,920	38,4	0,45 $2,25$

I	20	•	0,450	45	0,45
5	100		1,920	38,4	2,25
6	100		2,080	34,6	2,70
la	quantité de	fécule	transformáa	an ciroro	ráduataun

Ainsi la quantité de fécule, transformée en sucre réducteur par le pancréas du porc en 1 heure à +55°C., est de 44 pour 100, lorsqu'on fait agir 05,05 de ce pancréas sur 15 de fécule, alors qu'il n'est plus que de 38,4 pour 100 lorsqu'on fait agir cinq fois plus de ferment sur cinq fois plus de fécule dans le même espace de temps. En un mot, le coefficient de transformation de la fécule en sucre diminue au fur et à mesure que la quantité de produit à transformer augmente.

D'autre part, si l'on fait agir, sur une même proportion de fécule, pendant l'unité de temps, une quantité croissante de pancréas, la quantité de sucre produite ne dépasse pas 45 pour 100 et cette proportion s'abaisse également lorsqu'on augmente la proportion de fécule et tombe à 38,4 pour 100, même en présence d'un excès de ferment hydrolyseur.

Avec la pancréatine sèche on a les mêmes résultats.

Les formules officielles réglant l'essai amylolytique de la pancréatine exigent que 5<sup>5</sup> de fécule, formant un total de 100<sup>5</sup> d'empois, contiennent, après 1 heure d'hydrolyse à +55°C., une quantité de sucre réducteur suffisante pour décolorer quatre fois son volume de liqueur cupropotassique titrée (dont 10<sup>cm³</sup> = 0<sup>5</sup>, 05 de glycose), ce qui nécessite 2<sup>5</sup> au moins de sucre réducteur; or, d'après le Tableau ci-dessus, 5<sup>5</sup> de fécule, dans ces conditions, ne fournissent au maximum que 1<sup>5</sup>, 920 de sucre réducteur; il faut agir sur 6<sup>5</sup> de fécule pour obtenir la quantité de sucre réducteur exigée.

Pour faciliter le titrage des ferments amylolytiques, et en particulier l'amylase pancréatique, j'ai dressé le Tableau suivant, d'après la formule

$$\frac{F}{D} = T$$
,

dans laquelle F représente le réactif fécule; D la diastase amylolytique; T le titre de cette diastase après 1 heure de digestion à 55°.

. Prise d'essai — 05,05. Réactif : fécule lavée et séchée à 38° C. = 55.

Digestion: 1 heure a + 55°C.

			Diga	estion: 1	heure a	+ 55° C.			
Titre.	Diastașe.	Titre.	Diastase.	Titre.	Diastase.	Titre.	Diastase.	Titre.	Diastase.
·I	5 <sup>g</sup>	39	o, 1282	77	o, 0649	250	o,0200	63o	0,0079
2	2,50	40	0,125	78	0,0641	260	0,0192	640	0,0078
3	1,66	41	0,1219	79	0,0632	270	0,0185	65o	0,0076
4	1,25	42	0,119	80	0,0625	280	0,0178	66o	0,0075
5	1,00	43	0,116	8ι	0,0617	290	0,0172	670	0,0074
6	0,833	44	0,1136	82	0,0609	300	0,0166	68o	0,0073
7	0,714	45	0,111	83	0,0602	310	0,0161	690	0,0072
8	0,625	46	0,1086	84	0,0595	320	0,0156	700	0,0071
9	0,555	47	0,1063	85	0,0588	33o	0,0151	710	0,0070
10	0,500 .	48	0,104	86	0,0581	340	0,0147	, 720	0,0069
11	o, 454	49	0,102	87	0,0574	35o	0,0142	73o	0,0068
Ļ2	0,416	5o	0,100	88	0,0568	36o	0,0138	, 740	0,0067
τ3	0,3846	5 i	0,098	89	0,0561	370	0,0135	75o	0,0066
14	0,357	$5_{2}$	0,096	90	0,0555	38o	0,0131	760	0,0065
. 15	0,333	53	0,0943	91	0,0549	390	0,0128	, 770	0,00649
16	0,3125	54	0,0925	92	0,0543	400	0,0125	780	0,0064
17	0,294	55	0,0909	93	0,0537	410	0,0121	790	0,0063
18	0,277	56	0,0892	. 94	0,0531	420	0,0119	800	0,0062
19	0,263	<b>5</b> 7	0,0877	95	0,0526	430	0,0116	810	0,0061
20	0,250	58	0,0862	96	0,0520	440	0,0113	820	0,00605
21	0,238	59	0,0847	97	0,0515	45o	0,0111	83o	0,0060
. 22	0,227	60	0,0833	98	0,0510	46o	8010,0	840	0,0059
23	0,217	6 ı.	0,0819	99	0.0505	470	0,0106	85o	0,00588
24	0,208	62	0.0806	100	0,0500	48o	0,0104	86o	0,0058
25	0,200	63	0,0793	110	0,0454	490	0,0102	870	0,0057
26	0,192	. 64	0,0781	120	0,0416	500	0,0100	880	0,00568
27	0,185	65	0,0769	13 <b>0</b>	0,0384	510	0,0098	890	0,0056
<b>28</b>	0,1785	66	0,0757	140	0.0357	520	0,0096	900	0,0055
29	0,1724	67	0,0746	150	0,0333	53o	0,0094	910	0,00549
3o	σ, 166	68	0,0735	160	0,0312	540	0,0092	920	0,0054
31	0,161	69	0,0724	170	0,0294	55o	0,0090	930	0,00537
32	0,156	70	0,0714	180	0,0277	56o	0,0089	940	0,0053
33	0,1516	71	0,0704	190	0,0263	570	0,0087	950	0,00526
34	0,147	72	0,0695	200	0,0250	58o	0,0086	960	0,0052
35	0,142	$7^3$	0,0684	210	0,0238	590	0,0084	970	0,00515
36	0,1388	74	0,0670	220	0,0227	600	0,0083	980	0,00509
37	0,135	75	0.0666	230	0,0217	610	0,0081	990	0.00505
38	0,1315	76	0,0657	240	0,0208	620	0,0080	1000	0,005
				1000	= 05,005				

GÉOLOGIE. — Prolongement oriental de la formation ferrugineuse du synclinal de May (Calvados). Note de M. L. CAYEUX, présentée par M. H. Douvillé.

Le bassin de May est connu de la façon la plus satisfaisante dans sa partie occidentale, depuis les travaux dont il a été l'objet de la part de MM. Lecornu (¹) et Bigot (²). Nous savons qu'il dessine sur la rive droite de l'Orne un synclinal très dissymétrique, dont le flanc Sud plonge régulièrement au Nord d'environ 45°, tandis que le versant opposé est redressé jusqu'à la verticale, voire même renversé, et au surplus disloqué par une faille d'amplitude indéterminée en direction.

Le Silurien se prolonge-t-il très loin à l'Est, conserve-t-il la même allure, et la formation ferrugineuse, qu'on sait très belle à May, a-t-elle une grande extension? Ces questions ont été résolues dans la mesure où elles peuvent l'être avant la mise en exploitation du minerai, au cours d'une campagne de recherches entreprises sur mon conseil par différentes sociétés minières et métallurgiques (Châtillon-Commentry, Pont-à-Vendin, Le Creusot, Les Aciéries de France, etc.).

A la vérité, l'existence du minerai avait été démontrée à l'est du périmètre de la concession de May, jusqu'au village de Poussy compris. Mais à partir de la vallée de la Muance, nous avions devant nous l'inconnu. Une trentaine de sondages exécutés, en 1911 et 1912, sous la direction de M. Bardier, ingénieur civil des Mines, ont révélé les faits suivants:

1º Le bassin de May est beaucoup plus étendu qu'on ne le supposait. Son prolongement a été suivi jusqu'aux premiers contreforts oxfordiens, à l'est de la vallée de la Dives, où s'est arrêtée notre campagne.

2º L'allure du pli subit une double modification dans le domaine exploré. Sa largeur augmente, graduellement semble-t-il. Déjà triplée à l'est de la Muance, elle est quadruplée dans la vallée du Laizou et plus grande encore dans celle de la Dives. Des deux bords, le méridional est de beaucoup le plus dévié de sa direction première.

En même temps qu'il s'élargit, le bassin modifie son profil transversal du tout au tout. A l'Ouest, c'est-à-dire suivant le méridien de Fierville, le flanc Sud se relève

<sup>(1)</sup> LECORNU, Sur le Silurien des vallées de l'Orne (Bull. Soc. Linn. norm., 4° série, t. I, 1887, p. 19-33, 1 pl. — Sur les plissements siluriens dans la région du Cotentin (Bull. Serv. Carte géol. Fr., t. IV, 1892, p. 397).

<sup>(2)</sup> A. BIGOT, Excursion géologique en Normandie (Livre-guide du VIII<sup>e</sup> Cong. géol. int., Paris, 1900, 3<sup>e</sup> partie, fig. 12, p. 52). — Le massif ancien de la Basse-Normandie et sa bordure (Bull. Soc. géol. de Fr., 4<sup>e</sup> série, t. IV, 1904, p. 914).

alors que celui du Nord se raplatit, si bien que le synclinal devient symétrique, avec des pentes d'environ 60°. Plus loin dans la région du Laizou, la cuvette est de nouveau déformée, mais cette fois le versant Sud, incliné de 45°, est plus relevé que celui du Nord dont la pente est tombée à 30°. Le long de la Dives, à l'Est, l'horizontalité des couches a été observée en deux points orientés N.-S. et distants de 3½, 5. Tout porte à croire que les bords de la bande, restés indéterminés dans cette partie du bassin, sont à la fois plus éloignés et plus aplatis qu'à l'Ouest. Enfin, le régime des couches plates, ou très faiblement inclinées, continue jusqu'à la vallée de la Nette qui marque actuellement la limite des connaissances du côté de l'Est.

L'image qui répond le mieux à ces transformations est celle d'un pli s'évasant peu à peu par un rabattement des flancs, poussé à un degré tel que l'horizontalité des couches paraît être la règle sur de grands espaces, à l'Est. Il se peut d'ailleurs que le phénomène se complique d'un dédoublement. Le seul indice qui puisse être interprété dans ce sens est la rencontre du grès de May au centre de la cuvette à Vieux-Fumé, dans des conditions impliquant l'existence soit d'un repli axial, soit d'une grande faille longitudinale.

Quant à la dislocation observée sur les bords de l'Orne, au nord de la bande silurienne, il est légitime d'en présumer la continuation au moins jusqu'à la vallée de la Muance, attendu qu'elle existe encore à Conteville où les travaux de Pont-à-Vendin l'ont rencontrée. Aucune trace n'en a été relevée, au delà, dans la partie élargie du synclinal.

3° Le Gothlandien, de rudimentaire qu'il est à l'Ouest, se développe et constitue un étage très puissant dont j'analyserai bientôt les caractères.

Cet ensemble de données, entièrement nouvelles, est loin de représenter la totalité des faits mis en lumière par notre exploration détaillée. Entreprise sous l'empire des vues théoriques que j'avais formulées, en 1909, à savoir que la formation minéralisée ordovicienne devait se prolonger sous le manteau des terrains secondaires (¹), cette exploration a été couronnée de succès; je veux dire que le minerai de fer exploitable a été rencontré à sa place ordinaire dans les schistes à Calymènes. Veut-on savoir dans quelle mesure l'importance économique du bassin de May se trouve accrue, grâce à la campagne de sondages des sociétés mentionnées plus haut, il suffit de rapprocher les données suivantes : exploité, jusqu'à présent, dans une seule localité, à May, sur le versant méridional, ce bassin se trouve aujourd'hui jalonné sur une quarantaine de kilomètres; autrement dit, sa longueur reconnue est maintenant doublée. En outre, le

<sup>(1)</sup> L. CAYEUX, Les minerais de fer oolithique de France. Fasc. 1: Minerais de fer primaires (Ét. des gîtes min. de la France, 1904, p. 292-294). — Prolongement des minerais de fer oolithique siluriens de la presqu'île armoricaine sous le Bassin de Paris (Comptes rendus, t. 150, 1910, p. 134-135).

prolongement, défini par nos travaux, se rapproche graduellement du chemin de fer de Caen à Paris et le rejoint même à Canon, tout près de Mézidon. Par ailleurs, il traverse la ligne de Mézidon au Mans. Ce sont là, n'est-il pas vrai, des facteurs à prendre en considération pour apprécier à sa juste valeur la découverte de la partie orientale du bassin de May.

Si j'ajoute que l'étude micrographique des roches sédimentaires a été l'unique source des idées qui ont inspiré les recherches en question, on peut se convaincre de tout l'intérêt qu'il convient d'y attacher, au point de vue pratique.

La séance est levée à 4 heures.

G. D.

#### BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

#### OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 4 MAI 1914.

Ministère de l'Instruction publique. Mission du Service géographique de l'Armée pour la mesure d'un arc de méridien équatorial en Amérique du Sud, sous le contrôle de l'Académie des Sciences, 1899-1906: t. II, fasc. 1. — Introduction générale aux travaux géodésiques et astronomiques primordiaux de la Mission. Notices sur les stations. Atlas. Paris, Gauthier-Villars, 1913; 1 fasc. in-4°.

Ministère de l'Intérieur. Direction de l'Assistance et de l'Hygiène publiques. Recueil des actes officiels et documents intéressant l'hygiène publique. Travaux du Conseil supérieur d'Hygiène publique de France; t. XLl, année 1911. Melun, Imprimerie administrative, 1913; 1 vol. in-8°.

Le Maroc (numéro spécial de la Revue générale des Sciences pures et appliquées; 25° année, n° 7, 15 avril 1914.) Paris, Armand Colin; 1 fasc. in-4°.

Étude sur les mauvaises odeurs de la pièce d'eau des Suisses, à Versailles : nature, origine, causes, remèdes, par L. Matruchot et P. Desroche. Paris, Armand Colin, s. d.; 1 fasc. in-8°.

Le jeu, la chance et le hasard, par Louis Bachelier. Paris, Ernest Flammarion, 1914; 1 vol. in-12.

Sur la définition du litre et la densité de l'eau dans le Système métrique, par RICHARD DE BAILLEHACHE. (Extr. des Annales de Physique, 9° série, t. I, avril 1914.) Paris, Masson et Cie; 1 fasc. in-8°.

Notes sur la psychologie des indigènes des Comores, par Laurent Moreau. (Extr. des Archives d'Anthropologie criminelle; 29° année, t. XXIX, n° 241, 15 janvier 1914.) Paris, Masson et Cie; Lyon, A. Rey; 1 fasc. in-8°.

A propos de la prophylaxie de la lèpre: les léproseries des îles Comores, par Laurent Moreau. (Extr. du Bulletin de la Société de Pathologie exotique de France; t. VII, n° 2, 11 février 1914.) Paris, Masson et Cie; 1 fasc. in-8°.

Publications relatives au Congo belge et aux régions voisines, année 1912-1913; annexe au Tome XL des Annales de la Société géologique de Belgique, fasc. 3. Liége, H. Vaillant-Carmanne, 1913; 1 fasc. in-8°.

Annales de l'Observatoire royal de Belgique; nouvelle série : Annales astronomiques, t. XIV, fasc. 1, publiées sous la direction de G. Lecointe. Bruxelles, Hayez, 1913; 1 fasc. in-4°.

Report of the Meteorogical Service of Canada, Central Office, Toronto, for the year ended 31 december 1910, R.-F. Stupart, director, t. I-II. Ottawa, C.-H. Parmelee. 1914; 2 vol. in-4°.

Report of the Agricultural research Institute and College, Pusa, 1922-1913. Calcutta, 1914; 1 fasc. in-8°.

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 11 MAI 1914.

PRÉSIDENCE DE M. P. APPELL.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MÉTROLOGIE. — Sur la question du litre (1). Note de M. Ch. LALLEMAND.

I. Exposé préliminaire. — Le Tableau, par ailleurs si cohérent, des unités du Système métrique décimal des Poids et Mesures, présente, au moins dans un assez grand nombre de législations étrangères, une anomalie, sans importance pratique il est vrai, mais fâcheuse tout de même au point de vue philosophique. Dans ces législations, en effet, l'espace, qui est unique pourtant, voit affectées à sa mesure deux séries distinctes d'unités, sans relations géométriquès les unes avec les autres : d'une part, les mesures de volume, c'est-à-dire le mètre cube et ses dérivés, directement déduits du mêtre, unité de longueur; d'autre part, les mesures de capacité, dérivées de l'unité de masse et basées sur le litre, défini comme étant le volume occupé par le kilogramme d'eau pure à son maximum de densité.

Malgré la distinction arbitraire ainsi faite entre l'espace en relief et l'espace en creux, les unes et les autres de ces unités sont d'ailleurs employées concurremment, suivant les habitudes et les circonstances, pour le mesurage des solides, des liquides et des gaz. Ainsi l'on évaluera en mètres cubes le volume d'un massif de maçonnerie, celui d'une fouille ou d'un tas de pierres, la capacité d'un aérostat, le volume d'air d'une chambre; mais on exprimera en litres le contenu d'un flacon, la capacité d'un tonneau, ou le volume, obtenu par voie de pesée hydrostatique, d'un corps solide ayant une forme irrégulière. De même, on donnera, en mètres

<sup>(1)</sup> Communication faite dans la séance du 9 février 1914.

cubes par seconde, le débit d'un fleuve et en litres par seconde, celui d'une source.

A l'heure où l'on se préoccupe, chez nous, de reviser la réglementation des Poids et Mesures, la question se pose de savoir s'il convient ou non d'y introduire ce dualisme. Mais, auparavant, il n'est pas inutile de rechercher comment il est né et de voir si son maintien répond à de véritables nécessités scientifiques ou pratiques.

II. Aperçu historique. — A l'origine, lors de la création du système métrique, le litre était simplement une appellation particulière donnée au décimètre cube, « pour le mesurage des liquides, des céréales et des matières pulvérulentes ». C'est en 1880 seulement que fut opérée, par le Comité international des Poids et Mesures, la séparation de ces deux unités jumelles. Voici à quelle occasion.

Pour obtenir un système homogène d'unités géométriques et mécaniques se correspondant, les unes aux autres, directement, c'est-à-dire sans intervention de facteurs parasites, il suffit de se donner arbitrairement (1) les valeurs de deux des unités fondamentales. Ce seront, par exemple:

1º L'unité de longueur, d'où l'on déduira immédiatement l'unité de surface et l'unité de volume, respectivement constituées par le carré et par le cube construits sur cette première unité;

2º L'unité de quantité de matière, ou unité de masse, représentée par la masse de l'unité de volume d'un corps naturel, choisi comme corps de référence, et auquel, pour ce motif, seront logiquement rapportées les masses, à égalité de volume, de tous les autres corps, autrement dit les densités absolues.

Par définition, la densité absolue du corps de référence sera donc égale à 1, tout comme sa masse spécifique, c'est-à-dire la masse de l'unité de volume, appelée parfois aussi masse volumique.

Les fondateurs du système métrique avaient adopté pour unité de longueur et appelé mètre la quarante-millionième partie du méridien terrestre; en même temps, ils avaient choisi, pour corps de référence, le corps le plus répandu dans la nature, l'eau; mais, comme sa densité varie avec la température, cette eau devait être prise à une température déterminée, qui fut, au début, celle de la glace fondante, puis, à partir de 1799, celle de 4°, correspondant au maximum de densité (2).

L'unité fondamentale de masse devait être ainsi la masse du mètre cube d'eau; mais, pour des raisons pratiques, on adopta comme unité effective, sous le nom de Gramme, la masse du centimètre cube d'eau (3).

<sup>(1)</sup> Outre l'unité de temps, qui n'est pas en cause ici.

<sup>(2)</sup> Sous la pression atmosphérique normale de 76cm de mercure.

<sup>(3)</sup> Dans le projet de loi sur les mesures industrielles, actuellement soumis au Parlement, on a rétabli, pour les unités mécaniques, l'homogénéité du système, en prenant, au lieu du gramme comme unité primaire de masse, la tonne, masse du mètre cube d'eau, conjointement avec le mètre comme unité de longueur.

Les unités une fois déterminées, on se préoccupa d'en établir des étalons représentatifs invariables, permettant de les reconstituer avec le maximum de précision toutes les fois qu'il en serait besoin.

Pour le mètre, aucune difficulté : on fabriqua en platine, métal inaltérable à l'air, une barre ayant exactement, à la température de 0°, la longueur voulue.

D'autre part, la mesure précise d'un volume de liquide étant chose toujours fort délicate, on décida de le remplacer, comme étalon, par une masse équivalente de platine, et, comme le centimètre cube d'eau eût conduit à un étalon peu maniable, en raison de sa petitesse, on y substitua le décimètre cube d'eau, correspondant au kilogramme, qui devint ainsi l'étalon de masse.

Telle était la situation, lorsqu'en 1872 une Commission internationale reçut la mission d'améliorer et de compléter le système métrique.

Une question délicate vint alors se poser :

D'après les mesures les plus récentes, les deux étalons de longueur et de masse ne répondaient pas exactement à leur définition. Le mètre était trop court de près d'un cinquième de millimètre. Quant au kilogramme, les déterminations faites par divers savants lui assignaient des valeurs, les unes trop fortes, les autres trop faibles, dont l'écart extrême atteignait environ trois quarts de gramme.

Fallait-il, tout au moins pour le *mêtre*, puisque le kilogramme restait légèrement incertain, construire un nouvel étalon plus correct? Avec le progrès des mesures, ce travail eût été perpétuellement à recommencer, et l'on eût ainsi perdu l'avantage capital de la constance des unités.

Très sagement, la Commission s'abstint de tout changement. Les deux étalons ne concordant plus exactement avec les unités correspondantes, on prit pour unités ces étalons eux-mêmes, en reléguant au rang de simples renseignements historiques leurs définitions premières.

Dès lors aussi, en toute rigueur, le corps de référence, c'est-à-dire le corps de masse 1, sous le volume 1 ou, plus simplement, de masse volumique 1, formant le trait d'union entre les deux unités fondamentales de longueur et de masse, cessait d'être l'eau, du moins l'eau prise à l'état physique précédemment adopté. Toutefois comme, abstraction faite des gaz et des autres substances qu'elle tient en dissolution, l'eau fournie par la nature change de densité quand varient sa température ou la pression qu'elle supporte, on pouvait néanmoins garder, pour corps de référence, l'eau pure à condition d'en choisir convenablement, sinon la température, qui devait rester celle de 4° correspondant au maximum de densité, du moins la pression. Celle-ci, seulement, fut restée légèrement incertaine.

L'inconvénient de cette mesure eût été de reporter, sur toutes les den-

sités obtenues par les méthodes habituelles et rapportées à celle de l'eau pure à 4°, sous la pression atmosphérique normale, la faible indétermination affectant la masse volumique, ou densité absolue de cette eau. Mais comme, sauf pour l'eau, le mercure et le quartz, les densités absolues n'étaient guère connues à cette époque, et ne le sont même encore aujourd'hui qu'avec une assez faible approximation, le mal eût été tout à fait négligeable. A part quelques métrologistes, personne n'aurait eu à s'en préoccuper. Et, sauf deux ou trois exceptions, les Tableaux officiels des densités des corps n'eussent, en fait, subi aucun changement.

Au lieu de cela, que fit-on? En 1880, sur la proposition du D<sup>r</sup> Broch, le Comité international des Poids et Mesures décida de réserver le nom de *litre* au volume, indéterminé par rapport au mètre, du kilogramme d'eau.

Les raisons données à l'appui de cette décision étaient, d'une part, la nécessité de disposer d'une unité scientifique, de réalisation facile, pour la mesure des volumes et, d'autre part, ce fait que la différence des pesées d'un même corps, successivement effectuées dans le vide et dans l'eau, représente la masse d'un volume d'eau égal au volume de ce corps et permet d'obtenir indirectement, pour ce volume rapporté à celui du kilogramme d'eau, une valeur à peu près cent fois plus précise que celle fournie par la mesure géométrique directe en décimètres cubes (¹).

Mais les volumes susceptibles d'être ainsi mesurés au moyen de la balance hydrostatique ne seront jamais qu'une exception. Et d'un autre côté, pour tous les usages de la Physique et de la Chimie qui requièrent une grande précision, il est avantageux de remplacer la mesure volumétrique par la pesée pure et simple; autrement dit, de substituer le kilogramme au litre. C'est principalement à cause de son peu d'utilité, en général, qu'on a renoncé à construire un étalon fondamental et international de cette dernière unité.

D'ailleurs, aujourd'hui, grâce aux belles recherches de MM. Ch.-Ed. Guillaume, P. Chappuis, J. Macé de Lépinay, H. Buisson et R. Benoit (*Travaux* 

<sup>(1)</sup> A l'appui de la distinction artificiellement créée entre les volumes et les capacités, on a parfois aussi fait valoir le motif que ces dernières progressent comme les puissances de 10, alors que les volumes croissent comme les puissances de 1000. Mais cette différence provient uniquement de ce que, pour les transactions autres que celles concernant les liquides ou le bois de chauffage, on a jugé inutile de donner à l'unité principale de volume, comme on l'avait fait pour l'unité pratique de superficie, l'are, un nom particulier, permettant d'y accoler les préfixes hecto, déca, déci, centi, etc., représentatifs des puissances successives de 10.

et Mémoires du Bureau international des Poids et Mesures, t. XIV), on connaît très exactement la correction à faire subir au volume du kilogramme d'eau pour avoir 1<sup>dm³</sup>. Le kilogramme est trop fort de 27<sup>mg</sup>, avec une incertitude qui ne dépasse pas 1 ou 2 milligrammes; il correspond à la masse du décimètre cube d'eau pure, à 4°, mais sous la pression d'une colonne de mercure haute de 117<sup>cm</sup> ± 2<sup>cm</sup> (au lieu de 76<sup>cm</sup>). Le véritable corps de référence serait donc l'eau pure dans ce dernier état physique.

Pour les besoins vulgaires, d'autre part, l'emploi du litre et, en général, celui des mesures de capacité, se fait aussi moins fréquent et cela s'explique.

Le volume des liquides, en effet, varie avec la température, et celui des céréales ou des corps pulvérulents, avec la forme des grains. Aussi, dans le commerce en gros, préfère-t-on la pesée, qui échappe à ces causes d'erreurs. C'est ainsi que les huiles, les pétroles, le vin même dans certains pays, les grains, les pommes de terre, etc., se vendent aujourd'hui, très souvent, au kilogramme ou au quintal, et non plus au litre ou à l'hecto-litre comme autrefois. De même, à l'instar de la houille et des minerais qui, depuis longtemps, se facturent à la tonne, le bois de chauffage, maintenant, se débite fréquemment, non plus au stère, mais aux « cent » ou aux « mille kilos ».

III. Conclusion. — En somme, à aucun point de vue, rien ne justifierait l'inscription du litre, comme unité distincte du décimètre cube, dans le nouveau Tableau des mesures industrielles et commerciales. Sa place est plutôt à côté du stère, avec la valeur du décimètre cube qu'il avait à l'origine. En la lui restituant, on ferait disparaître de l'enseignement une notion bâtarde, qui encombre sans profit l'esprit et la mémoire des élèves.

Ceci n'empêcherait d'ailleurs nullement les métrologistes de conserver, comme unité scientifique auxiliaire susceptible d'une détermination plus précise, un *litre* particulier, défini comme étant le volume du kilogramme d'eau pure à 4° de température et 76 de pression mercurielle. On passerait facilement de ce *litre métrologique* au décimètre cube en ajoutant aux résultats exprimés dans la première de ces unités une correction proportionnelle extrêmement petite, qui est de 27 millionièmes dans l'état actuel de la Science métrologique.

De même, pour les métrologistes, la densité absolue, ou masse volumique, de l'eau pure à 4°, sous la pression normale, serait, non pas exactement 1, mais 0,999 973. Et, comme conséquence, toutes les densités absolues, actuellement déterminées, seraient à réduire de 27 millionièmes, ou d'environ  $\frac{1}{40000}$  de leur valeur.

CHIMIE ORGANIQUE. — Synthèses au moyen de l'amidure de sodium. Action des épihalohydrines sur les dialcoylacétophénones. Oxypropylène-diméthylacétophénone et dérivés. Note de M<sup>me</sup> RAMART-Lucas et M. A. Haller.

On sait, par les recherches de MM. W. Traube et Erich Lehman (¹) et par celles entreprises à la même époque par l'un de nous (²), que dans l'action des épihalohydrines sur les composés méthyléniques sodés [éthers maloniques, acétoacétiques, henzoylacétiques (²), acétonedicarboniques (³), etc.] c'est le complexe oxyéthylénique qui entre en jeu, l'élément halogène ne prenant aucune part à la réaction:

$$CH^{2}X.CH - CH^{2} + CHNa CO^{2}R = XCH^{2}.CHOH.CH^{2} - CNa CO^{2}R$$

$$CO^{2}R = XCH^{2}.CHOH.CH^{2} - CNa CO^{2}R$$

$$CH^{2}X.CH - CH^{2} + C^{6}H^{5}CO.CHNa.CO^{2}R = XCH^{2}.CHOH.CH^{2} - CNa CO^{2}R$$

Comme on le voit, c'est une simple addition des deux molécules mises en présence, addition qui, il est vrai, se trouve suivie de la saponification d'une fonction carboxéthyle avec formation subséquente d'une  $\gamma$ -lactone halogénée.

Avec l'acétylacétone (¹) et le cyanocamphre sodés les épihalohydrines réagissent, au contraire, par l'élément halogène en fournissant d'abord des produits de substitution qui, au cours des différents traitements, peuvent donner lieu à de nouvelles condensations conduisant à des dérivés plus ou moins complexes.

La présente Note a pour but de montrer que, vis-à-vis des dialcoylacetophénones, sodées au moyen de l'amidure de sodium, les épihalohydrines se comportent comme des halogénures d'alcoyles, en fournissant des produits de substitution normaux, alors qu'avec l'acetophénone elle-même on n'obtient que des goudrons.

<sup>(1)</sup> W. TRAUBE et G. LEHMANN, Deutsch. chem. Ges., t. XXXII, 1899, p. 729; t. XXXIV, 1901, p. 1971.

<sup>(2)</sup> A. Haller, Bull. Soc. chim., 3° série, t. XXI, 1899, p. 564; Comptes rendus, t. 132, 1901, p. 1459.

<sup>(3)</sup> A. Haller et F. March, Comptes rendus, t. 136, 1903, p. 434; t. 137, 1903, p. 11.

<sup>(\*)</sup> A. Haller et G. Blanc, Comptes rendus, t. 137, 1903, p. 1203.

En effet, qu'on fasse agir, à froid ou à chaud, l'épibromhydrine sur l'acétophénone sodée au sein de l'éther anhydre, on ne retire qu'un produit brun et visqueux, avec 50 pour 100 de la cétone primitive.

Action des épihalohydrines sur l'isopropylphénylcétone sodée. 1.2-oxypropylène-diméthylacétophénone C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>. CO. C—CH<sup>2</sup>. CH—CH<sup>2</sup>. — L'opération s'est faite en milieu éthéré et en milieu benzénique.

A l'isopropylphénylcétone, sodée comme d'habitude au sein de l'éther, on ajoute peu à peu la quantité théorique d'épibromhydrine, en ayant soin de maintenir le liquide à l'ébullition. Il ne tarde pas à se former un dépôt de bromure de sodium. Quand toute la bromhydrine a été ajoutée on continue à chauffer le mélange, pendant 5 à 6 heures, au bain-marie. On laisse refroidir le liquide brun obtenu et on le verse sur de la glace. Séparé et séché préalablement sur du sulfate de soude anhydre, il est enfin distillé et soumis au fractionnement. On obtient :

- 1º 50 pour 100 des matières premières inaltérées;
- 2° Une fraction distillant de 139° à 140° sous 12<sup>mm</sup> et se prenant par le refroidissement en une masse de cristaux baignant dans une huile;
  - 3º Un peu de liquide passant de 155º à 164º sous 15mm;
  - 4º 5 à 10 pour 100 de produits goudronneux.

Si l'on substitue, comme diluant, le benzène à l'ether, on isole les mêmes produits, mais on constate que les portions goudronneuses sont plus importantes. On peut d'ailleurs séparer ces dernières au moyen de l'éther dans lequel elles sont peu solubles.

Nous avons tenté d'éviter la formation des produits visqueux en opérant à froid. Malheureusement, dans ces conditions, 10 à 20 pour 100 seulement des matières premières entrent en réaction.

L'épichlorhydrine se prête à la même préparation sans toutefois donner de meilleurs résultats, qu'on opère à chaud ou à froid, au sein du benzène ou de l'éther.

Le produit distillant à 139°-140°, purifié par cristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, se présente sous la forme de beaux prismes blancs fondant à 59°. Il est très soluble dans l'éther, l'alcool, le benzène, un peu moins soluble dans l'éther de pétrole. L'analyse lui assigne la formule C¹³H¹°O², formule qui est corroborée par les déterminations cryoscopiques.

Substance og, 8749; benzine 325,53; abaissement oo, 705; d'où P. M.:

trouvé 195, calculé 204. Ce corps se forme donc en vertu de la réaction

Isopropylphénylcétone sodée.

Épibromhydrine.

1.2.oxypropylène-diméthylacétophénone.

et constitue une molécule à double fonction oxyéthylénique et cétonique.

Action de l'eau sur l'oxypropylène-diméthylacétophénone. 2-benzoyl-2-méthyl-4.5-pentanediol. — En sa qualité de dérivé oxyéthylénique ce composé doit fournir un glycol avec de l'eau. En effet, chauffé à 100° avec de l'eau, soit en vase ouvert, soit en tube scellé, il donne naissance à un produit blanc et amorphe qui, purifié, cristallise en fines aiguilles fondant à 99°-100°.

2-benzoyl-2-méthyl-4.5-pentanediol.

Action de l'amidure de sodium. — Nous avons tenté la rupture de la molécule, dans le but d'obtenir l'amide d'un acide oxypropylène-diméthylacétique et nous avons chauffé à cet effet la cétone-oxyde, dissoute dans le benzène ou le toluène, avec de l'amidure de sodium. Aucune réaction ne se produit et l'on régénère la matière avec ses propriétés primitives.

Le même résultat négatif a été observé quand nous avons chauffé la

cétone-oxyde avec de l'éther malonique sodé.

Action des acides. Dimère [C¹³H¹⁶O²]². — Mis en présence de traces d'acide, notre dérivé se transforme, plus ou moins rapidement, en un produit cristallin fondant à 214°-215° et auquel l'analyse et la cryoscopie assignent un poids moléculaire double de celui de la cétone-oxyde primitive.

Cryoscopie. — Substance 1<sup>5</sup>, 4398; benzine 42<sup>5</sup>, 1454; abaissement 0°, 44; d'où P.M.: trouvé 396, calculé 408.

La même transformation s'effectue quand on traite à froid la cétoneoxyde par un excès des acides azotique, chlorhydrique ou bromhydrique. Chauffée à 100°, en tube scellé, avec de l'acide chlorhydrique, elle donne des goudrons. Elle se dissout dans le chlorure d'acétyle avec dégagement de chaleur et la solution laisse déposer par refroidissement de fines aiguilles constituées par le dimère.

L'anhydride acétique détermine la même transformation.

Sans nous prononcer d'une façon affirmative sur la nature de ce dimère, nous l'assimilerons provisoirement à l'oxyde de diéthylène:

$$(CH^3)^2$$

$$CH^2 - O - CH^2$$

$$C^6H^5CO \cdot C - CH^2 - CH - O - CH^2 \quad (CH^3)^2$$

$$CH^2 - O \cdot CH^2$$

$$CH^2 - O - CH \cdot CH^2C - COC^6H^5.$$
Oxyde de diéthylène.
$$Dimère de 1.2-oxypropylène-diméthylacétophénone.$$

de nous rendre compte si ce réactif des cétones et des aldéhydes opère sur la fonction cétonique ou sur la fonction oxyéthylénique. A cet effet nous avons chauffé en tube scellé, à 100°, une solution hydro-alcoolique de la cétone-oxyde, fondant à 59°, avec du sel de Crismer, et avons isolé un composé azoté cristallisant en fines aiguilles dont le point de fusion est situé à 122°-123°. L'analyse de ce composé donne des nombres correspondant à la formule C'3H'9NO3 qui est celle d'un produit d'addition de la cétone-oxyde avec l'hydroxylamine

$$C^6\,H^5\,CO.C \begin{array}{c} CH^3 \\ CH^2.CH - CH^2 \\ CH^3 \end{array} + NH^2OH = \begin{array}{c} C^6\,H^5.CO.C \begin{array}{c} CH^3 \\ CH^2.CHOH.CH^2.NHOH. \end{array}$$

Action de la semicarbazide. — Si l'on traite la cétone-oxyde fondant à 59° par le chlorhydrate de semicarbazide et l'acétate de soude en milieu acétique, on n'obtient que le dimère C<sup>26</sup>H<sup>32</sup>O<sup>4</sup> fondant à 214°. En opérant en solution alcoolique neutre, la semicarbazide n'entre pas en réaction.

De l'ensemble des faits que nous venons d'exposer, on peut tirer les conclusions suivantes:

r° Les dialcoylacétophénones sodées réagissent sur les épihalohydrines en donnant naissance à des combinaisons renfermant la double fonction cétonique et oxyéthylénique;

2º Dans ces combinaisons, c'est cette dernière fonction qui, dans la

plupart des essais effectués, entre de préférence en réaction;

3º L'oxypropylène-diméthylacétophénone préparée est très sensible à l'action des acides et se transforme très facilement en un dimère dont le point de fusion, 214º, diffère de 155 de la cétone-oxyde primitive. Cette transformation n'a pas permis, jusqu'à présent, d'obtenir des dérivés de la cétone-oxyde dans laquelle interviennent des réactifs acides.

Comme on le démontrera dans une prochaine Communication, le même dimère de la cétone-oxyde prend naissance dans l'oxydation de l'allyldiméthylacétophénone sous l'influence du permanganate de potasse.

Nous continuons l'étude de ces molécules qui se prêtent à diverses autres réactions synthétiques.

CHIMIE ORGANIQUE. — Recherches sur les sels acides des acides bibasiques. — III. Oxalates. Note de MM. E. Jungfleisch et Ph. Landrieu.

On a admis jusqu'ici que les acides bibasiques forment essentiellement deux classes de sels: les sels neutres, dimétalliques, M' - CO2 - CO2 - M' ou M'-SO'-M', par exemple, et les sels acides, monométalliques, tels qu'un oxalate acide, H - CO2 - CO2 - M' ou un sulfate acide, H - SO4 - M'. Dans des études antérieures (Comptes rendus, t. 157, 1913, p. 826, et t. 158, 1914, p. 445), nous avons établi que les camphorates acides présentent une constitution tout autre que la précédente : ils résultent de l'union de l'acide camphorique avec le camphorate neutre dimétallique; les camphorates acides sont ainsi des combinaisons analogues aux sels acides des acides monobasiques, formés par l'union du sel neutre avec l'acide monobasique. Ces faits étant reconnus, nous devions rechercher s'ils sont particuliers à l'acide camphorique ou s'ils sont d'ordre général. En examinant à ce point de vue les combinaisons de quelques acides bibasiques, nous avons constaté que la même conclusion s'y applique également. Ce résultat touchant, en quelque sorte, la définition des acides polybasiques, il importait de vérifier s'il est confirmé également par l'étude des sels des acides bibasiques les mieux connus

La présente Note a pour objet l'application aux sels de l'acide oxalique du mode d'étude qui nous a servi jusqu'ici. Nous avons pris comme premier exemple les sels de potassium.

Oxalates de potassium. — Les sels de potassium sont les mieux connus parmi les oxalates. En 1886 (Bul. Soc. chim., t. XLV, p. 318), M. R. Engel, dans une Note intitulée Influence de l'oxalate neutre de potassium sur la solubilité de l'oxalate acide, a déjà relevé, entre autres faits, la décomposition de ce dernier sel par l'eau, c'est-à-dire la réaction que nous proposons de préciser et de généraliser. Il nous a paru cependant nécessaire de reprendre l'examen de ces oxalates en nous plaçant au point de vue que nous avons adopté pour établir les conditions d'équilibre réalisées lors de la formation des divers camphorates cristallisés. A cet effet, on a suivi la méthode appliquée aux camphorates, c'est-à-dire qu'on a examiné la composition des eaux mères au sein desquelles les différents oxalates potassiques ont cristallisé, en produisant un système en équilibre stable. On a préparé une série de solutions aqueuses contenant l'acide oxalique et l'oxalate neutre de potassium dans des proportions très variées. Avec une quantité constante d'acide oxalique (20g), on a dissous dans l'eau des poids régulièrement croissants d'oxalate neutre (og, 5g, 10g, 15g, etc.), en formant 100g de liquide. Les solutions préparées à chaud ont cristallisé par refroidissement à 15°. Le mélange des cristaux avec leur eau mère, ayant été agité fréquemment pendant un contact longtemps prolongé à la même température, on a séparé les cristaux et l'eau mère, et on les a soumis à l'analyse.

La composition des cristaux a été établie par les procédés ordinaires. Cependant la détermination de l'eau de cristallisation des oxalates acides exige des précautions spéciales. Nous avons constaté, en effet, que les oxalates acides, comme les camphorates acides, perdent de l'acide par volatilisation lorsqu'on les dessèche à 100°. La déshydratation s'opère correctement quand on les chauffe à une température ne dépassant pas 70°, mais elle est alors fort lente. On a parfois tourné la difficulté en dissolvant la prise d'essai de sel hydraté et dosant l'acide libre avec la potasse titrée; la solution, évaporée à sec à 100°, a fourni un résidu composé de l'oxalate dipotassique préexistant et de l'oxalate dipotassique résultant de la neutralisation de l'acide oxalique non saturé. De la pesée de ce résidu et de l'essai acidimétrique, on déduit par le calcul, le poids de l'acide oxalique libre et celui de l'oxalate dipotassique préexistant. La différence entre la somme de ces poids et le poids de la prise d'essai fait connaître la quantité d'eau de cristallisation cherchée. Il ne faut pas oublier cependant que l'emploi de cette méthode fausse le dosage de l'eau, en raison des erreurs commises dans la détermination des autres substances.

La composition des eaux mères a été établie par des moyens qui reproduisent ceux mis en œuvre pour les camphorates. Une prise d'essai de la solution est diluée d'eau et titrée au moyen de la potasse, ce qui fait connaître le poids de l'acide oxalique libre. On évapore à sec la liqueur acide neutralisée, et l'on pèse le résidu desséché à 100°. Ce résidu se compose d'oxalate dipotassique préexistant dans l'eau mère et d'oxalate dipotassique résultant de la neutralisation de l'acide oxalique libre; il est dès lors facile de calculer, en partant de ces données, le poids de l'oxalate dipotassique préexistant. On a ainsi les deux termes qu'il s'agissait d'évaluer.

En opérant de cette façon, on a observé la séparation, à l'état cristallisé, de l'acide oxalique, C²H²O⁴+2H²O, du dioxalate monopotassique, C²HO⁴K, C²H²O⁴+2H²O, ou quadroxalate de potasse; de l'oxalate monopotassique, C²HO⁴K+H²O, ou bioxalate de potasse, qui est le sel acide proprement dit, et de l'oxalate dipotassique, C²O⁴K²+H²O, ou oxalate neutre de potasse. Ces composés sont tous bien connus; ils se déposent isolément à 15° dans les solutions dont la composition a été indiquée plus haut. Pour certaines compositions précises de la liqueur, il se dépose, en outre, comme on le verra plus loin, des mélanges cristallisés

de deux des corps précédents.

La solution qui sert de point de départ (zéro d'oxalate neutre) est chargée d'acide oxalique pur; sa teneur correspond donc à la solubilité de l'acide oxalique, à 15°. Les données des auteurs sur les solubilités de l'acide oxalique sont insuffisamment précisées; cela est dû surtout à ce que, au voisinage de 15°, la solubilité de l'acide oxalique varie beaucoup pour un faible changement de température. Nous avons dû déterminer cette solubilité à la température de 15°. Nous avons trouvé la présence de 7<sup>5</sup>, 10 d'acide oxalique anhydre dans 100<sup>g</sup> de solution, ce qui correspond à 7<sup>g</sup>,64 d'acide oxalique anhydre dissous dans 100s d'eau. Exprimés en acide cristallisé, C2H2O4+2H2O, ces résultats correspondent à 9,94 parties d'acide cristallisé pour 100 parties de solution, ou à 10,69 parties d'acide cristallisé dissous dans 100 parties d'eau. Lamouroux (Comptes rendus, t. 128, 1899, p. 998) a indiqué l'existence de 7g d'acide oxalique dans 100° de solution saturée à 15°. Alluard (Comptes rendus, t. 59, 1864, p. 500) a donné des valeurs déterminées à des températures diverses autres que 15°; par interpolation entre ces nombres, on trouve pour 15°, . 10,95 d'acide cristallisé ou 7,77 d'acide anhydre dissous dans 100 parties d'eau. Ces chiffres sont assez voisins des nôtres.

La dernière solution de la série est uniquement chargée d'oxalate neutre

de potassium; sa teneur correspond à la solubilité du sel à 15°. Nos expériences sur ce point ont indiqué l'existence de 24<sup>g</sup>, 20 d'oxalate neutre de potassium sec dans 100<sup>g</sup> de solution.

Ne pouvant rapporter ici toutes nos déterminations, nous résumerons dans le Tableau suivant les compositions des eaux mères ayant fourni à 15° des cristaux d'acide oxalique ou d'un oxalate de potassium.

Compositions des eaux mères ayant déposé à 15° de l'acide oxalique ou un oxalate de potassium.

Poids des composants pour 100s de solution. Acide Oxalate dipotassique oxalique Nº. Corps cristallisé. Eau. sec. sec. OxK. 87 Acide oxalique..... 7,10 0,000 92,9 OxK. Mél. d'acide oxalique et de dioxalate monopotassique. 0,004 92,70 7,29 Ox K. 100 Dioxalate monopotassique... 0,282 96,12 3,59OxK. 1,008 1,01 97,98 OxK. 991,39 97,69 0,920 OxK. 103 2,56 1,22 96,22 90 OxK. Mél. de dioxalate et d'oxalate monopotassique..... 1,57 3,42 95,οι OxK. 91 1,57 3,47 94,96 OxK. 921,53 3,45 95,02 OxK. 93 1,48 Oxalate monopotassique... 3,7694,76 OxK. 94 9,880,88 89,24 OxK. 101 Mél. d'oxalates monopotassique et dipotassique.... 0,27 25,40 74,33 OxK. 104 Oxalate dipotassique..... 24,56 75,300,14

Les mêmes résultats ont été exprimés sous une autre forme dans un graphique (fig. 1) indiquant la composition des eaux mères en équilibre à 15°, vis-à-vis de l'acide oxalique ou des différents oxalates potassiques cristallisés. Dans ce tracé, on a porté en abscisses les poids d'oxalate neutre contenus dans 100<sup>5</sup> d'eau mère, et en ordonnées les poids d'acide oxalique non neutralisé, contenus dans la même quantité d'eau mère.

0,00

24,20

75,80

OxK.

95

La courbe se partage en quatre sections qui correspondent respectivement aux eaux mères ayant déposé de l'acide oxalique (AB), du dioxalate monopotassique (BC), de l'oxalate monopotassique (CD) et de l'oxalate dipotassique (DE).

La première section, AB, est très courte; elle est presque réduite au point A indiqué par la solubilité de l'acide oxalique dans l'eau pure, ce qui revient à dire qu'une eau mère contenant de l'oxalate dipotassique ne peut déposer de l'acide oxalique cristallisé; l'acide oxalique étant beaucoup plus soluble que les oxalates acides, ceux-ci se séparent dès qu'une quantité d'oxalate neutre, suffisante pour permettre leur formation, est introduite dans la solution d'acide oxalique.

La deuxième section de la courbe, BC (eaux mères de dioxalate mono-

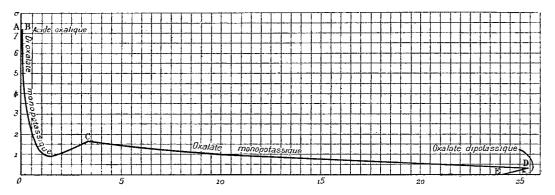


Fig. 1. — Composition de 1005 d'eau mère ayant fourni, à 15°, des cristaux d'acide oxalique ou d'un oxalate de potassium.

potassique), présente ce caractère particulier de n'être pas rectiligne; d'abord rapidement descendante, elle s'incurve, puis se relève moins brusquement, par un rebroussement, pour atteindre le point C. Ce point intermédiaire entre deux sections correspond à une eau mère ayant déposé un mélange cristallin de dioxalate monopotassique et d'oxalate monopotassique. La forme, fortement rebroussée de la section BC, montre qu'il existe, entre certaines limites, deux eaux mères de même richesse en acide oxalique libre, mais de teneurs différentes en sel neutre, lesquelles déposent toutes deux du dioxalate monopotassique. Elle explique le fait suivant: Quand, à une eau mère ayant déposé du dioxalate monopotassique, on ajoute, goutte à goutte, de la potasse qui la neutralise progressivement, ce qui correspond à une augmentation de la proportion du sel neutre, on observe qu'il se forme d'abord un précipité de dioxalate monopotassique, lequel se redissout ensuite par une addition ultérieure de potasse et finit par disparaître complètement. Le dioxalate monopotassique peut, sans altération, être repris par l'eau et purifié par cristallisation.

La troisième section de la courbe, CD (eaux mères d'oxalate monopotas-

sique), est à peu près rectiligne et légèrement descendante; elle est d'ailleurs fort développée et occupe la plus grande partie du tracé; toutes les liqueurs contenant de 3<sup>5</sup>, 5 à 25<sup>5</sup>, 4 d'oxalate neutre déposent, en effet, de l'oxalate monopotassique dès qu'on les charge de plus de 1<sup>5</sup>, 5 d'acide oxalique. Le tracé de la section CD forme, au point C, avec la section BC, un angle très marqué.

La section, DE (eaux mères d'oxalate neutre de potassium), est, par contre, assez réduite. Elle forme avec la section précédente, CD, un angle très aigu, et, suivant une direction inverse, elle atteint le point E représentant la solubilité de l'oxalate dipotassique.

Il est à remarquer qu'en observant attentivement les cristaux séparés aux points de contact de deux sections, on a constaté, dans tous les cas, le dépôt d'un mélange des deux corps cristallisés auxquels se rapportent les deux sections voisines.

Les observations précédentes montrent que l'oxalate acide de potassium, au sein de liqueurs de moins en moins chargées de sel neutre et, par suite, de plus en plus riches en eau, se trouve progressivement dédoublé par l'eau en sel neutre et acide libre, ce dernier s'unissant à une autre partie du sel acide pour former le sel suracide ou dioxalate monopotassique. Si l'acide libre et le sel neutre sont les produits de la décomposition par l'eau du sel acide, on est conduit à dire, réciproquement, que la formation du sel acide résulte de l'union de 1 not d'acide oxalique bibasique avec de 1<sup>mol</sup> d'oxalate neutre de potassium. Cette formation de l'oxalate acide de potassium correspond donc, comme la formation des sels acides des acides monobasiques, à la combinaison de l'acide libre avec le sel neutre. L'oxalate acide de potassium répondrait ainsi à la formule K - CO2 - CO2 - K, C2 H2 O4 et non pas à la formule généralement adoptée H - CO<sup>2</sup> - CO<sup>2</sup> - K. C'est là une conclusion qui s'accorde avec les faits observés sur les camphorates acides. Nous verrons qu'elle s'accorde également avec celle qu'établit une étude semblable des sulfates.

PHYSIOLOGIE. — De l'anaphylaxie générale. Intoxication phosphorée et chloroforme. Note de M. Charles Richet.

J'ai montré dans une Note précédente (1) qu'un chien soumis à une première chloroformisation ne présente jamais de leucocytose; mais qu'un mois

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 2 février 1914, p. 304-308.

après, ce même chien, quoiqu'il soit en parfaite santé, s'il est soumis à une seconde inhalation de chloroforme, présente toujours de la leucocytose, dès le deuxième jour, et surtout du cinquième au dixième jour [210 leucocytes au lieu de 100, chiffre normal, moyen, par centième de millimètre cube

de sang (')].

L'hypothèse que j'avais proposée, c'est que le foie, étant altéré par le chloroforme, déverse dans le sang, lors de chaque chloroformisation, des albumines anormales, qui, quoique inoffensives la première fois, sont capables cependant de préparer l'état anaphylactique. Ainsi la deuxième chloroformisation, qui provoque, comme la première, la formation d'albumines toxiques déversées dans le sang, agit à la manière d'une injection déchaînante, laquelle devient alors la cause de la leucocytose, et j'ai appelé anaphylaxie indirecte ce type tout à fait spécial d'anaphylaxie.

Pour vérifier l'exactitude de cette hypothèse, j'ai pensé alors à remplacer

#### LEUCOCYTES PAR CENTIÈME DE MILLIMÈTRE CUBE.

## Après la première chloroformisation.

	Nombre des observations.	Nombre des leucocytes (moyenne).
Pendant l'anesthésie	XI	100
Après i jour	VII	94
Après 2 jours	XIV	100
Après 3, 4, 5 jours	$\mathbf{X}$	99
Après 6, 7, 8, 9 jours	VII	95
Après la seconde chlor	roformisati	on.
Pendant l'anesthésie	· III	88
Après 1 jour	$\mathbf{V}$	171
Après 2 jours	VII	182
Après 3, 4 jours	IX	180
Après 5, 6 jours	${f v}$	212
Après 7, 8, 9, 10 jours	IX	204
Après 10, 15 jours	V	191

Toutes ces numérations, ainsi que celles qui vont suivre, ont été faites par P. Lassablière, avec un soin extrême.

<sup>(1)</sup> Depuis la première Note, 2 février, j'ai fait d'autres expériences, qui confirment absolument les faits que j'avais annoncés. Avec mes nouvelles observations, voici quel est le résultat final:

la première intoxication chloroformique par l'intoxication avec une substance tout à fait différente du chloroforme, mais agissant à peu près comme le chloroforme sur le foie et le rein, à savoir le phosphore. On sait, en effet, que l'ingestion de phosphore amène la mort par une rapide dégénérescence de la cellule hépatique.

L'expérience a nettement confirmé mon hypothèse. J'ai vu des chiens, intoxiqués depuis un mois par des doses inoffensives de phosphore, devenir sensibles (au point de vue de la leucocytose) à une première chloroformisation

Pour produire l'intoxication phosphorée, je me suis adressé au phosphure de zinc (P<sup>2</sup>Zn<sup>3</sup>), plus facile à manier que l'huile phosphorée. Broyé en poudre très fine, le phosphure de zinc peut être facilement ingéré par les chiens si on l'incorpore à de la viande crue. Sous l'action de H Cl du suc gastrique, il donne de l'hydrogène phosphoré toxique.

La dose toxique de ce phosphure de zinc par kilogramme d'animal a dû d'abord être déterminée avec précision.

Voici le Tableau construit d'après ces expériences. Les chiffres expriment des milligrammes de phosphore de zinc par kilogramme de chien.

o,45	Survie	mg 20	S	urvie	
0,45	n	24	»		
0,9	»	24	»		
ι,4	»	24	 ))		
2,1	»	24	»		
5,0	n	25		» ·	
<b>5</b> , o	<b>»</b>	25	»		
6,2	»	25	))		
9,3	» ·	25		<b>))</b>	
01	»	$_25\ldots\ldots$	Mort a	u 14e	iour
10	»	28	>>	26e	) »
10	(a été malade)	3o	>>	2 <sup>e</sup>	))
15	Survie	30	»	2e	n
ι5	»	32	»	2 <sup>e</sup>	»
15	Mort au 2e jour	35	»	I er	))
20	Survie	45	»	10e	»
20	»	5o	))	l er	n
20	n				

Il résulte de ces données que la dose toxique mortelle minimale est entre  $25^{mg}$  et  $28^{mg}$  de phosphure de zinc, par kilogramme.

Ce fait ayant été bien établi, j'ai chloroformé certains de ces chiens qui

avaient survécu, et j'ai constaté qu'ils réagissent alors au chloroforme par une leucocytose très nette, exactement comme des chiens qui ont déjà été chloroformés. (La chloroformisation était faite un mois environ après l'ingestion de phosphore.)

Après l'anesthésie.	Nombre des observations.	Nombre de leucocytes.
Après 2 jours	XIII	175
Après 3 et 4 jours		165
Après 5, 6 et 7 jours		175

Ainsi, quoique la leucocytose succédant à la chloroformisation soit un peu moins marquée quand la première intoxication a été due au phosphure de zinc que quand elle a été due au chloroforme, les chiffres sont cependant assez nombreux et assez nets pour permettre de conclure que l'ingestion antérieure de phosphore prépare à la leucocytose chloroformique autant qu'une première inhalation chloroformique.

Quelque intéressants que soient ces faits au point de vue clinique, je n'insisterai pas sur les conclusions pratiques qu'on peut en tirer, laissant aux chirurgiens le soin d'élucider cette question délicate. Je me contenterai d'indiquer les importantes conséquences qu'on peut en déduire en Physiologie générale.

Il semble, en effet, que nous voici contraints de modifier complètement

nos vues sur l'anaphylaxie.

Jusqu'à présent on admettait que l'anaphylaxie était spécifique, et même très rigoureusement spécifique, en ce sens que, pour déchaîner le choc anaphylactique, la substance déchaînante devait être identique à la substance préparante. On a vu dans certains cas une spécificité si étroite qu'un animal anaphylactisé par le lait de chèvre n'est pas sensible au lait de vache; qu'un cobaye ayant reçu du sérum de lapin n'est pas sensible au sérum de cheval, et réciproquement.

Mais, après les expériences que je viens de relater, il ne peut être question de spécificité nécessaire; car voici que les animaux ayant ingéré des doses non mortelles, et (en apparence au moins) inoffensives, de phosphore, sont sensibles au chloroforme (par la leucocytose chloroformique) tout comme des animaux qui ont été déjà, i mois auparavant, chloroformés.

De là cette conclusion qu'il y a une anaphylaxie générale. Autrement dit, par l'action latente qu'une substance toxique a exercée depuis long-temps sur l'organisme, l'organisme a été modifié et rendu plus sensible à l'action de diverses substances toxiques, non identiques à la substance

toxique primitivement injectée et anaphylactisante. Un chien qui a ingéré du phosphore est anaphylactisé pour le chloroforme; il est donc en état d'anaphylaxie générale, puisque des substances tout autres que le phosphore peuvent déchaîner l'anaphylaxie.

Ces altérations, humorales ou morphologiques, qu'un poison en apparence inactif a produites, passeraient complètement inaperçues si une intoxication seconde ne venait les révéler, et prouver par conséquent que l'état normal a été modifié. L'hypersensibilité latente et persistante produite

par une action toxique, c'est l'état anaphylactique.

Cet état d'anaphylaxie a été jusqu'à présent considéré comme spécifique, c'est-à-dire ne pouvant, après une première atteinte toxique, être révélé que par le même poison, administré une seconde fois. Mais nos expériences prouvent que cet état peut être général, c'est-à-dire que le poison qui prépare l'état anaphylactique peut être très différent du poison qui déchaîne l'anaphylaxie (aussi différent que le chloroforme diffère du phosphure de zinc).

Ainsi se trouve élargi énormément le domaine de l'anaphylaxie.

A côté de l'anaphylaxie spécifique, il faut admettre une anaphylaxie générale, dérivant de l'anaphylaxie indirecte. L'organisme peut donc, par un certain poison, être sensibilisé à de tout autres poisons que celui-là.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — Nouvelle démonstration expérimentale de l'existence d'un stade lymphatique généralisé, précédant les localisations dans l'infection tuberculeuse. Note de MM. A. Calmette et V. Grysez.

Dans une précédente Note (1), nous avons montré que, chez le cobaye comme chez le bœuf ou le singe, les bacilles tuberculeux, simplement déposés à la surface de la muqueuse oculaire à dose non massive, pénètrent et se répandent dans tout l'organisme avant qu'aucune lésion locale ou ganglionnaire de voisinage soit constituée.

Il était intéressant de rechercher si, dans l'infection expérimentale par les voies respiratoires, les bacilles tuberculeux introduits avec l'air inspiré, également à doses non massives, restent sur l'épithélium des alvéoles pulmonaires pour y créer in loco des lésions tuberculeuses primitives, ou si ces bacilles pénètrent plus ou moins rapidement, à la faveur de leur absorption

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 24 novembre 1913.

par des leucocytes mobiles, dans la circulation générale lymphatique ou sanguine, avant que les lésions tuberculeuses pulmonaires se constituent.

La réponse à cette question nous est fournie par les expériences suivantes:

Sept cobayes, dont le corps et les yeux sont soigneusement protégés par un bandage ouaté pour éviter l'infection directe de la muqueuse oculaire et de la peau, sont immobilisés dans un appareil inhalateur où ils respirent pendant 15 minutes la poussière fine, fournie par un pulvérisateur de Büchner, d'une émulsion de bacilles bovins à 1 pour 1000 (dans l'eau salée physiologique).

On les isole aussitôt après et on les sacrifie successivement après 1, 2, 4, 8, 12, 16

et 20 jours.

Sur chaque cobaye, on prélève séparément dans des vases stérilisés :

Les ganglions trachéo-bronchiques;

Les ganglions sous-maxillaires;

Les ganglions mésentériques;

La rate.

10cm3 de sang du cœur ont été prélevés par ponction avant la mort.

Les ganglions et la rate sont triturés. On en prépare une émulsion qu'on injecte sous la peau de la cuisse de cobayes neufs. Cinq cobayes sont ainsi inoculés avec chacune des émulsions. L'un d'eux reçoit, également sous la peau, le culot de centrifugation du sang du cœur laqué par l'eau distillée.

Les résultats d'autopsie sont consignés dans le Tableau suivant (les cobayes qui n'ont pas succombé à la tuberculose ont été sacrifiés après 166 jours):

Dêlai de	Cobayes neufs inoculés avec le produit de broyage de:				
prélèvement des organes après inhalation.	ganglions trachéo- bronchiques.	ganglions sous- maxillaires.	ganglions mésentériques.	rate.	sang.
ı jour	o	o	o	o	o
2 jours	o	o	o	o	o
4 »	Tub + 130 j	Tub + 70 j	o	0	0
8 »	+ 186	+ 136	Tub + 191 j	Tub + 156 j	Tub + 192 j
12 »	+ 95	+69	+ 51	+ 165	o
16 »	+ 97	+ 45	o	+ 125	0
20 »	÷ 166	+ 55	+ 170	+93	-+- 128

Alors que les tubercules pulmonaires, chez les cobayes infectés par inhalation, n'apparaissent microscopiquement visibles qu'à partir du huitième ou dixième jour, nous voyons que, déjà au quatrième jour, les bacilles tuberculeux peuvent être mis en évidence dans les ganglions trachéo-bronchiques et qu'au huitième jour, non seulement tous les ganglions,

même les mésentériques, sont infectés, mais qu'il existe de l'infection de la rate et de la bacillémie.

Il est donc évident qu'une partie au moins des bacilles introduits dans les alvéoles pulmonaires avec l'air inspiré y deviennent la proie des leucocytes, qui les véhiculent dans la circulation lymphatique ou sanguine pendant un temps plus ou moins long avant que des lésions tuberculeuses se constituent soit dans les capillaires du poumon, soit dans les différents groupes ganglionnaires.

C'est une nouvelle preuve de l'existence, dans l'infection tuberculeuse, quelle que soit la porte d'entrée des bacilles (muqueuse oculaire, buccale ou digestive, peau ou poumons) d'un stade lymphatique généralisé, précédant les localisations.

MM. Alfred et Guillaume Grandidier font hommage à l'Académie du Volume IV, Tome II, de l'Ethnographie de Madagascar, intitulé : Les habitants de Madagascar. Leur aspect physique. Leurs caractères intellectuels et moraux. La vie sociale à Madagascar : la famille malgache.

## MÉMOIRES LUS.

HYDRAULIQUE. — Sur un régulateur du débit de l'eau des rigoles et des réservoirs à niveau libre; par M. H. PARENTY.

La nécessité reconnue de filtrer, en vue de la consommation, les eaux de fleuve ou de rivière et d'épurer, en vue de l'assainissement, les eaux résiduaires urbaines ou industrielles, a remis en faveur la solution rationnelle du problème de la régulation du régime des effluents, que j'ai exposée ici même en 1887 (¹) et qui n'avait alors fait l'objet d'aucune importante application.

a. Cette solution, dont je fournis ci-après un schéma, comporte la création, par un double barrage B, B, d'un sas ou bief intermédiaire A,

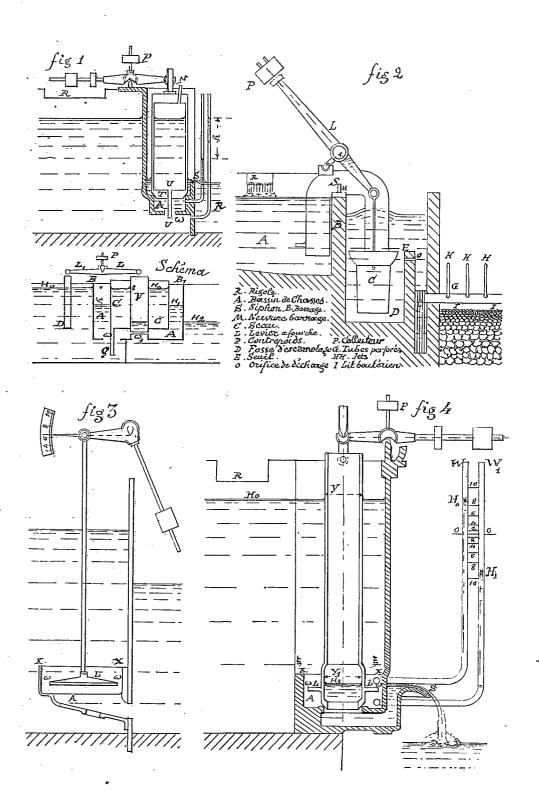
<sup>(1)</sup> H. Parenty, Sur une méthode nouvelle de régulation et de jaugeage des canaux découverts (Comptes rendus, t. 104, p. 1427).

communiquant avec les biefs d'amont et d'aval par deux orifices, dont l'un  $\omega$  est invariable et sert à jauger le débit sous une hauteur génératrice constante, dont l'autre  $\omega_1$  est rendu variable par l'action d'une vanne mobile et sert à régulariser la hauteur génératrice et par conséquent le débit de l'orifice  $\omega$ .

La vanne de réglage V sera de préférence constituée par un cylindre vertical du diamètre de l'orifice  $\omega_1$ . Le moteur peut être une caisse ouverte C concentrique à cette vanne, suspendue avec elle à l'extrémité du levier L d'un fléau de balance et plongeant dans le sas A. Le niveau intérieur de cette caisse s'équilibre par une communication quelconque Q avec celui des deux biefs, amont ou aval, qui touche l'orifice de jauge invariable  $\omega$ . Le fond de la caisse subit ainsi, à chaque instant, une poussée verticale proportionnelle à la différence des deux niveaux régnant de part et d'autre de l'orifice de jauge, c'est-à-dire à la hauteur h génératrice du débit. Ce débit ne saurait donc varier sans provoquer aussitôt un mouvement de la vanne, et par suite il demeure absolument constant.

Corrections. — a. L'épaisseur des parois cylindriques du mobile suspendu au levier L de la balance et plongeant dans le sas A produit deux variations de poussées bien distinctes et qu'on doit isolément compenser : 1° celle qui résulte de la variation des niveaux  $H_0$  et  $H_1$ , dont la différence seule h est constante, se corrige en plongeant dans l'un quelconque des deux biefs, un contrepoids cylindrique D de diamètre convenable, suspendu à l'extrémité du second levier  $L_1$  de la balance ; 2° celle qui résulte du déplacement de la vanne à ses différents degrés d'ouverture, en fixant un contrepoids P dans le plan et au-dessus du fléau.

- b. J'ai préconisé et répandu l'usage d'interposer sur l'effluent alimentaire des champs de filtrage et d'épuration, un réservoir régulateur suffisamment étendu pour uniformiser jour et nuit le régime de cet effluent, ce qui prolonge la durée du travail utile et permet de réduire la surface des lits. Un déversoir supérieur de décharge R affranchit l'installation de l'effet violent des orages et des crues accidentelles, capables de disloquer la couche filtrante continue qui se forme lentement à la surface des lits et en assure l'efficacité.
- c. J'ai établi, en tête d'un groupe de bassins de chasses de mon système (fig. 2), un réservoir de ce genre dont le régulateur est dessiné dans la figure 1. Le sas A de cet appareil à faible débit, n'a pas de niveau libre et remplit le siège cylindrique de la vanne, dont le fond horizontal porte



l'orifice de jauge, et dont le bord supérieur constitue l'orifice réglable  $\omega_1$ . La caisse régulatrice C, réduite également au diamètre de la vanne, est limitée à l'intérieur de cette vanne par deux cloisons horizontales supérieure et inférieure. Deux tubes traversant ces cloisons la font communiquer, le tube N avec l'atmosphère et le tube U avec l'amont de l'orifice de jauge, de façon que le niveau  $H_0$  puisse s'y établir. Le fond T qui ferme d'autre part le sas A où règne la hauteur  $H_1$  sera donc soumis à la poussée de la hauteur  $h = H_0 - H_1$ , génératrice du débit de l'orifice de jauge  $\omega$ .

Dès que le réservoir régulateur sera plein, et que l'approvisionnement de réserve sera ainsi constitué, le niveau  $H_0$  soulèvera la face inférieure du plafond et provoquera l'ouverture complète de la vanne de réglage. Le débit ne sera plus limité dès lors que par les dimensions de l'orifice de jauge  $\omega$ .

- d. La faiblesse du régime des effluents s'oppose à la régularité de leur épandage. On parvient à les répartir à la surface I des lits (fig. 2) par une canalisation forcée de tubes pulvérisateurs G placés à la sortie d'un bassin A de chasses intermittentes. Le distributeur le plus sûr est un siphon S amorcé d'avance et dont la branche de décharge est obturée par le liquide d'un seau mobile C, suspendu à un levier coudé L. Les mouvements aller et retour du seau, qui déterminent le commencement et la fin des chasses, sont réglés par la valeur et la position du contrepoids P, de façon à évacuer un volume d'eau convenable.
- e. La figure 3 définit le principe nouveau, pour les appareils de grand débit, d'une lame horizontale circulaire L se déplaçant dans l'axe d'un cylindre vertical X où passe l'effluent, et subissant une poussée différentielle proportionnelle à la hauteur génératrice du débit de l'orifice annulaire de section invariable ω. En suspendant cette lame au levier d'une balance de position d'un système quelconque, on obtient un indicateur du débit de cet orifice.
- f. Dans le régulateur de débit dessiné figure 4, cette lame horizontale L entoure concentriquement et soutient, à la façon d'une ailette annulaire, la vanne cylindrique de réglage dont un intéressant artifice m'a permis d'annuler géométriquement l'épaisseur. Il m'a suffi pour cela de donner un même diamètre  $y=y_1$ , aux cercles de rencontre des niveaux libres  $H_0$  extérieur et  $H_3$  intérieur à la vanne, qui se compose ainsi de deux segments de cylindres pouvant se télescoper à frottement doux, superposés et soudés concentriquement suivant un parallèle commun  $\xi$  compris entre le plus bas

des niveaux  $H_0$  et le plus élevé des niveaux  $H_3$  supposés variables. La lame L divise le cylindre vertical annulaire X, où elle se meut en deux espaces limitant la caisse régulatrice et le sas A du schéma et dont les niveaux reportés au dehors par les piézomètres  $W_0$  et  $W_1$  permettent de relever à chaque instant le débit de l'appareil.

Ces divers appareils présentent, sous de minimes dénivellations et avec des dimensions restreintes, une sensibilité et une justesse très remarquables. Ils ont trouvé de récentes applications dans la filtration des eaux du Nil à Port-Saïd et dans l'épuration biologique des eaux résiduelles établie d'après les principes du Dr A. Calmette, en France, en Belgique, en Hollande et en Indo-Chine.

## CORRESPONDANCE.

- M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :
- 1° Actes de la cinquième session de l'Association internationale des Académies. Saint-Pétersbourg, 1913.
- 2° Détermination astronomique de la différence de longitude entre l'Observatoire de Copenhague et Budding, par le général O. Madsen. (Présenté par M. Ch. Lallemand.)
- 3° Archives inédites de Aimé Bonpland. Tome I : Lettres inédites de Alexandre de Humboldt, avec Préface de Henri Cordier, de l'Institut. (Présenté par le Prince Bonaparte.)
- 4° Totale Sonnenfinsternis 1905 August 30. Photographische Aufnahmen der Sonnenkorona ausgeführt in Souk-Ahras (Algerien), von R. Schorr, Direktor der Hamburger Sternwarte.
- 5° Mission Gruvel sur la Côte occidentale d'Afrique (1905-1912). Poissons, par M. Jacques Pellegrin. (Présenté par M. E. Perrier.)
- 6° Cétacés de l'Antarctique (Baleinoptères, Ziphiidés, Delphinidés), par le Dr Jacques Liouville. (Présenté par M. E. Perrier.)
- 7° Un Recueil de plusieurs Mémoires du D' JACQUES LIOUVILLE, relatifs à la Médecine et à la Zoologie. (Présenté par M. Ed. Perrier.)

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — Sur les poids atomiques des éléments des nébuleuses. Note de M. J.-W. Nicholson.

Les observations faites par MM. Bourget, Fabry et Buisson, sur la limite des interférences qu'on obtient avec les lignes spectrales λ3726-3729 et λ5007 des nébuleuses, et décrites dans les Comptes rendus (6 avril), possèdent une grande importance, car elles donnent la preuve de l'existence des éléments qui peuvent précéder l'hélium dans la Table périodique. Elles sont liées d'une manière profonde avec la théorie des nébuleuses et des étoiles Wolf-Rayet que j'ai donnée dans une série de travaux publiés dans les Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, à Londres, une théorie qui exige l'existence de ces éléments, dont les structures sont définies. En effet, les observations constituent une vérification partielle de cette théorie, et peut-être serais-je autorisé à indiquer les résultats principaux de la théorie, pour les comparer plus tard avec les observations que MM. Bourget, Fabry et Buisson nous ont promises.

Les travaux, qu'on a commencé à publier en novembre 1911, ont démontré qu'outre les raies de l'hydrogène et de l'hélium, les autres raies du spectre des nébuleuses, 25 au moins, s'expliquent presque complètement par les vibrations dynamiques des atomes d'un petit nombre d'éléments simples, comme je les nomme. On représente ces atomes seulement par un «nodule» de l'électricité positive entouré d'un anneau d'électrons. Soit -e la quantité d'électricité portée par l'électron, le « nodule » peut porter les quantités +e, +2e, +3e, ... et constitue la source de presque tout le poids de l'atome, comme Sir E. Rutherford l'a aussi découvert.

Par exemple, j'ai nommé nebulium l'élément qui se compose d'un nodule + 4e, entouré d'un anneau circulaire de quatre électrons, qui sont en mouvement autour de lui, avec une vitesse angulaire ω. Si a représente le radius et m la masse de l'électron, l'équation du mouvement rotatoire devient

$$ma^3 \omega^2 = e^2 \left( 4 - 1 + \frac{2\sqrt{2}}{4} \right)$$

Si le mouvement change, les déviations sont proportionnelles à  $\cos qt$ , où  $\frac{q}{\omega}$  a une série de valeurs numériques pour chaque atome, l'atome ordinaire, ou l'atome qui a perdu ou gagné un, deux, trois électrons. Pour quelques vibrations, le « nodule » lui-même se met en mouvement, et, si

sa masse est M, nous aurons

$$\frac{q}{\omega} = A + B \frac{m}{M},$$

où A et B sont numériques. On trouve que les rapports théoriques des  $\frac{q}{c}$ se manifestent, en comparant les longueurs d'onde des lignes spectrales des nébuleuses, pour une seule valeur de  $\frac{m}{M}$ , qui donne 1,31 pour le poids atomique du nebulium. De cette étude vient aussi l'explication que j'ai donnée de la quantité h de Planck, explication sur laquelle M. Bohr a plus tard fondé sa théorie. Aussi, il paraît que le poids M d'un nodule simple + ne varie avec n². Car les poids des divers nodules se déduisent des spectres. Les poids atomiques sont : pour le protohydrogène, nodule +e, 0,0818; pour les éléments que je n'ai pas encore nommés, dont les nodules sont + 2e et + 3e, 0,327; pour le nebulium, 1,31; pour le protofluor, un élément qui se trouve aussi dans la couronne solaire, presque 2; pour l'archonium, nodule + 6e, 2,945 (voir les Monthly Notices de cette année). Il n'y a que neuf éléments simples possibles, et il semble que les éléments terrestres sont formés par une modification du nodule, de telle nature que les lignes spectrales deviennent capables de s'arranger dans les séries. Ces séries se trouvent aussi dans les nébuleuses et dans les étoiles Wolf-Rayet, qui suivent les nébuleuses dans l'ordre de l'évolution stellaire. On peut directement calculer ces séries par la théorie.

L'élément que les trois auteurs ont étudié, c'est celui que je nomme archonium, qui donne la raie  $\lambda$  3729 et quelques autres, et la valeur 3 de son poids atomique est presque égale à la valeur théorique. Dans ma théorie, c'est à l'atome, avec un nodule + 6e, qui a perdu deux électrons qu'appartient cette raie, et aussi la raie  $\lambda$  4069. On doit espérer que MM. Bourget, Buisson et Fabry vont continuer leurs expériences avec la raie  $\lambda$  5007, afin de vérifier (ou non) ma valeur théorique 1,31 du poids atomique de l'élément qui la produit, et que j'ai nommé nebulium. Les observations provisoires données par les auteurs pour cette ligne ne sont pas en désaccord avec cette valeur.

GÉOMÉTRIE. — Sur la torsion géodésique des contours fermés.

Note de M. A. Buhl.

Dans les Comptes rendus du 9 juin 1913, j'ai fait connaître une formule analogue à celle de Stokes, mais ne s'appliquant à des cloisons  $\Gamma$  passant

par un contour ferme γ que quand ces cloisons ont toutes mêmes plans tangents le long de ce contour, c'est-à-dire mêmes x, y, z, p, q en chaque point de γ. Depuis, j'ai rigoureusement démontré cette formule dans un Mémoire Sur les transformations et extensions de la formule de Stokes, publié dans les Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse (3° série, t. IV). Pour l'instant, je puis réduire cette formule générale à

(1) 
$$\iint_{\Gamma} \begin{vmatrix} r & s & -1 & 0 \\ s & t & 0 & -1 \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial p} & \frac{\partial}{\partial q} \\ P & Q & S & T \end{vmatrix} dx dy = \int_{\gamma} P dx + Q dy + S dp + T dq,$$

où P, Q, S, T contiennent explicitement x, y, p, q, mais non z.

J'ai déjà remarqué que des notions géométriques, telles que la courburc d'une cloison Γ d'étendue finie, étaient définies par des intégrales de surface qui doivent précisément rester invariantes lorsque la cloison est déformée avec conservation du contour et des plans tangents le long de celui-ci.

Il y a donc lieu d'examiner si les formules ayant pour but d'évaluer cette courbure, ou des êtres géométriques analogues, ne rentrent pas tout naturellement dans la formule (1).

Ainsi, soit une surface z = f(x, y) sur laquelle on trace un contour fermé  $\gamma$  défini par la projection F(x, y) = 0. La courbure géodésique  $ds: \rho_s$ , en un point de  $\gamma$ , est de la forme

(2) 
$$P dx + Q dy + S dp = T dq,$$

et l'application de (1) redonne la célèbre formule d'Ossian Bonnet (G. DAR-BOUX, Surfaces, t. III, p. 126).

Pour la torsion géodésique, l'angle élémentaire  $d\tau_g$  est aussi de la forme (2) avec P = 0, Q = 0,

$$S = \frac{I}{\Delta \hat{\sigma}^2} [(I + q^2) F_x - pq F_y], \qquad T = \frac{I}{\Delta \hat{\sigma}^2} [(I + p^2) F_y - pq F_x],$$

si l'on pose

$$\hat{\sigma}^2 = \mathbf{I} + p^2 + q^2, \qquad \Delta^2 = \mathbf{F}_x^2 + \mathbf{F}_y^2 + (q\mathbf{F}_x - p\mathbf{F}_y)^2.$$

Alors, si l'on construit (1), le pseudo-déterminant qui figure dans l'intégrale double est susceptible de simplifications considérables qui, finalement,

laissent la formule

(3) 
$$\int \int_{\Gamma} \begin{vmatrix} r & s & -\mathbf{1} & \mathbf{0} \\ s & t & \mathbf{0} & -\mathbf{1} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \xi & \zeta \end{vmatrix} \left( \frac{\Phi}{\Delta} \right)^3 dx dy = \int_{\Upsilon} d\tau_g$$

qui semble originale au moins quant à la forme et quant à la précédente méthode d'obtention.

On a  $\Phi^2 = F_x^2 + F_y^2$  et  $\xi$ ,  $\zeta$  désignent respectivement  $\frac{F_x}{\Phi}$ ,  $\frac{F_y}{\Phi}$ , c'est-à-dire les cosinus directeurs de la normale au contour du plan Oxy sur lequel se projette  $\gamma$ .

Le pseudo-déterminant de (3), égalé à zéro, donne l'équation aux dérivées partielles de surfaces portant des contours fermés qui, lorsqu'ils se projettent sur la famille de courbes fermées F(x,y) = const., ont une torsion géodésique totale nulle. De tels contours contiennent naturellement, comme cas particulier, les lignes de courbure  $(d\tau_s)$  nul en chaque point fermées quand il en existe sur la surface. M. Darboux a construit de même des contours fermés dont la courbure géodésique totale est nulle sans qu'elle le soit en chaque point (loc. cit., p. 138).

A coup sûr, la formule (3) ne peut être comparée, comme importance, à celle de Bonnet; ce n'est pas une formule purement géométrique et la notion de torsion géodésique a naturellement un rôle infiniment plus réduit que celle de courbure géodésique. Mais, avec la méthode précédente, un parallélisme remarquable s'observe dans les calculs qui conduisent aux deux formules, ce que je montrerai dans un travail développé.

Enfin, parmi les intégrales de surface étendues à une cloison  $\Gamma$  et restant invariantes quand on déforme  $\Gamma$  avec conservation du contour  $\gamma$  et des plans tangents le long de ce contour, il n'est pas sans intérêt de remarquer la très grande symétrie (obtenue ici par l'usage d'un pseudo-déterminant) qu'on peut donner à celle qui s'exprime justement par la torsion géodésique totale du contour en question.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur les séries de facultés et les méthodes de sommation de Cesarò et de M. Borel. Note de M. N.-E. NÖRLUND.

On sait qu'il y a une certaine analogie entre les séries de Dirichlet et les séries de facultés. En effet M. E. Landau a démontré que :

1º La série de Dirichlet

$$\Psi(x) = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{a_s}{S^x}$$

et la série de facultés avec les mêmes coefficients

(2) 
$$\Omega(x) = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{a_s s!}{x(x+1)...(x+s)}$$

sont convergentes pour les mêmes valeurs de x (en exceptant les points x = 0, -1, -2, ...).

2º Si la fonction  $\Psi(x)$  est holomorphe dans le demi-plan  $R(x) > \mu$ , il en est de même pour la fonction  $\frac{\Omega(x)}{\Gamma(x)}$ .

Soit  $\lambda$  l'abscisse de convergence. Posons  $x = \sigma + i\tau$ . M. H. Bohr a démontré l'existence d'une suite de nombres réels  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$ , ...  $(\lambda \ge \lambda_1 \ge \lambda_2 \ge \lambda_3 \ge ...)$  tels que les séries (1) et (2) sont sommables par des moyennes arithmétiques d'ordre n dans le demi-plan  $\sigma > \lambda_n (n = 1, 2, 3, ...)$ , mais non pour  $\sigma < \lambda_n$ . Quand n tend vers l'infini,  $\lambda_n$  tend vers une limite  $\Lambda$ . En se bornant aux séries de Dirichlet, M. H. Bohr a démontré que la droite  $\sigma = \Lambda$  joue un rôle très important pour la fonction  $\Psi(x)$  définie par la série (1). Il y a lieu de se demander s'il en est de même pour la fonction  $\Omega(x)$  définie par la série (2). Il paraît que la réponse doit être négative. En tout cas j'ai démontré que le nombre A est généralement plus grand que le nombre l'dont j'ai parlé dans ma dernière Note (1). La fonction  $\Omega(x)$  est holomorphe et bornée dans le demi-plan  $\sigma > l + \varepsilon (\varepsilon > 0)$  en exceptant les points  $x = 0, -1, -2, \dots$  s'il y a lieu. Ce demi-plan renferme généralement à son intérieur la droite  $\sigma = \Lambda$ . Quand x tend vers l'infini, de sorte qu'on a toujours  $\sigma > l + \varepsilon$ , la fonction  $\Omega(x)$  et toutes ses dérivées par rapport à \frac{1}{\pi} tendent vers des limites finies.

La fonction  $\Omega(x)$  donne donc naissance à une série de la forme

(3) 
$$\Omega(x) \sim \frac{A_0}{x} + \frac{A_1}{x^2} + \frac{A_2}{x^3} + \frac{A_3}{x^4} + \dots$$

Cette série est généralement divergente, mais elle est sommable par la méthode de sommation exponentielle de M. E. Borel. La fonction associée de

<sup>(1)</sup> Séance du 4 mai 1914.

M. E. Borel

(4) 
$$\mathbf{F}(x) = \mathbf{A}_0 + \frac{\mathbf{A}_1}{1!}x + \frac{\mathbf{A}_2}{2!}x^2 + \frac{\mathbf{A}_3}{3!}x^3 + \dots$$

est holomorphe dans une bande limitée par deux demi-droites et comprenant à son intérieur l'axe des nombres positifs. La valeur que M. E. Borel attribue à la série divergente (3) est égale à la valeur de la série (2), c'està-dire

$$\Omega(x) = \int_0^\infty e^{-xt} F(t) dt.$$

Supposons l > 0. Le domaine de convergence de cette intégrale, c'est le demi-plan  $\sigma > l$ . La méthode de M. E. Borel permet donc de réaliser le prolongement analytique de la fonction  $\Omega(x)$  dans le même domaine que la transformation dont j'ai parlé dans ma dernière Note et dans un domaine bien plus étendu que ne le permet la méthode de sommation de Cesarò.

Considérons deux séries  $\Omega_1(x)$  et  $\Omega_2(x)$  de la forme (2) convergentes pour  $\sigma > \lambda$  et sommables par des moyennes arithmétiques d'ordre un pour  $\sigma > \lambda_1(\lambda_1 \leq \lambda)$ . Le produit  $\Omega_1(x) \cdot \Omega_2(x)$  se représente par une série de la même forme convergente pour  $\sigma > \lambda_1$ ,  $\sigma > 0$  et absolument convergente pour  $\sigma > \lambda_2$ .

On en conclut en particulier le théorème suivant :

« Si la fonction  $\Omega(x)$  admet un développement de la forme (2) qui est sommable par des moyennes arithmétiques d'ordre n dans le demiplan  $\sigma > \lambda_n \ge 0$ , la fonction  $\Omega(x).X^{-n}$  se représente par une série de facultés de la même forme, convergente dans le demi-plan  $\sigma > \lambda_n$ ; et la fonction  $\Omega(x)^{-n-1}$  se représente par une série absolument convergente dans ce demi-plan.

Plusieurs auteurs ont été conduits à étudier des séries de facultés de la forme

$$\sum_{s=0}^{\infty} a_s x(x-1) \dots (x-s).$$

Relativement à ces séries, j'énonce seulement le résultat suivant: Le produit de deux séries de cette forme ne se représente pas en général par une série de la même forme.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Nombre des changements de signe d'une fonction dans un intervalle et ses moments. Note de M. Léopold Fejér, présentée par M. Émile Picard.

1. Soit f(x) une fonction réelle de la variable réelle x, continue dans l'intervalle  $0 \le x \le a$ . Posons

(I) 
$$f_0(x) = f(x)$$
,  $f_1(x) = \int_0^x f_0(t) dt$ , ...,  $f_n(x) = \int_0^x f_{n-1}(t) dt$ , ....

M. Fekete a trouvé (Comptes rendus de la dernière séance), qu'en désignant par v le nombre des variations (de signe) dans la suite infinie

(2) 
$$f_0(a), f_1(a), \ldots, f_n(a), \ldots,$$

la fonction f(x) change au moins v fois le signe, lorsque x parcourt (dans le même sens) l'intervalle  $o \le x \le a$ .

C'est-à-dire, on a

$$R \supseteq V \supseteq \varphi,$$

en désignant par V le nombre des changements de signe de f(x), par R le nombre des racines de f(x) dans l'intervalle  $o \le x \le a$ .

2. De ce théorème de M. Fekete, je déduis un autre, où ce sont les moments de la fonction f(x) pour l'intervalle (o, a), dont les changements de signe fournissent une limite inférieure pour les changements de signe de la fonction f(x) dans l'intervalle (o, a). Ce nouveau théorème, trouvé antérieurement, présente peut-être aujourd'hui quelque intérêt, parce qu'il se rattache aussi à un point de la Note extrêmement intéressante de M. G.-H. Hardy  $(\cdot)$ .

On a, d'après une formule très connue,

$$f_n(x) = \frac{1}{(n-1)!} \int_0^x (x-t)^{n-1} f(t) dt$$
  $(n=1, 2, 3, ..., \infty),$ 

et, par suite,

$$f_n(a) = \frac{1}{(n-1)!} \int_0^a (a-t)^{n-1} f(t) dt = \frac{1}{(n-1)!} \int_0^a f(a-t) t^{n-1} dt.$$

<sup>(1)</sup> G.-H. HARDY, Sur les zéros de la fonction ζ(s) de Riemann (Comptes rendus, 6 avril 1914).

Donc la suite (2) pourra se remplacer par la suite

(4) 
$$f(a), \int_0^a f(a-t) dt, \ldots, \int_0^a f(a-t) t^{n-1} dt, \ldots,$$

et l'on peut dire, d'après (3), que le nombre V pour f(x) est au moins égal au nombre des variations dans la suite (4).

Considerons maintenant la fonction f(a-x). Elle change aussi V fois de signe, lorsque x parcourt l'intervalle  $0 \le x \le a$ . Le nombre V est donc, d'après ce que nous avons dit tout à l'heure, au moins égal au nombre des variations dans la suite (4), formée pour la fonction f(a-x):

$$f(0), \int_0^a f(t) dt, \dots, \int_0^a f(t) t^{n-1} dt, \dots$$

Nous avons donc obtenu le théorème suivant :

Le nombre des changements de signe dans l'intervalle  $0 \le x \le a$  d'une fonction réelle quelconque f(x) de la variable réelle x, continue dans le même intervalle, est au moins égal au nombre des variations (de signe) dans la suite

(5) 
$$f(0), \int_0^a f(t) dt, \int_0^a f(t) t dt, \dots, \int_0^a f(t) t^n dt, \dots,$$

c'est-à-dire dans la suite de ses « moments » pour l'intervalle (0, a).

3. La démonstration de ce théorème, et même celle d'un théorème beaucoup plus général, s'obtient aussi directement par l'application d'un théorème de Laguerre. Posons a = 1 et

(6) 
$$m(v) = \int_0^1 f(t) t^{\nu} dt,$$

 $\nu$  étant un nombre réel quelconque plus grand que -1. En introduisant  $t=e^{-x}$ , on obtient

(7) 
$$m(\nu) = \int_0^{+\infty} e^{-z} f(e^{-z}) e^{-\nu z} az,$$

donc, d'après le théorème de Laguerre (1), le nombre des changements de

<sup>(1)</sup> Voir OEuvres, t. I, p. 29. Une démonstration simple et rigoureuse du théorème de Laguerre a été donnée récemment par M. G. Pólya (Math. és Term. Értesitö, Budapest, 1913, t. XXXI, p. 438-447).

signe de la fonction f(x) dans l'intervalle 0 < x < 1 sera au moins égal au nombre des variations dans la suite de ses « moments généralisés »

où  $v_1, v_2, \ldots$  désignent des nombres réels quelconques, en nombre fini ou infini, toujours croissants, et plus grands que -1.

4. Soit p(x) une fonction positive pour  $0 \le x < a$  et continue pour  $0 \le x \le a$ . Alors le nombre des changements de signe pour le produit p(x)f(x) sera le même, dans l'intervalle  $0 \le x \le a$ , que pour la fonction f(x) elle-même. Donc le nombre des changements de signe de la fonction f(x) dans l'intervalle (0, a) sera au moins égal au nombre des variations de la suite

(9) 
$$f(0), \quad \mu_0, \quad \mu_1, \quad \dots, \quad \mu_n, \quad \dots,$$

οù

(10) 
$$\mu_n = \int_0^a p(t) f(t) t^n \qquad (n = 0, 1, 2, ..., \infty).$$

Il est bien clair que quelquefois la considération des moments d'un produit tel que p(x)f(x), le facteur p(x) étant convenablement choisi, pourra être plus avantageuse que celle des moments de la fonction f(x) elle-même (1).

5. Soit f(x) continue pour  $0 \le x < +\infty$ , et supposons que ces moments pour l'intervalle  $(0, +\infty)$ , c'est-à-dire  $m_n = \int_0^{+\infty} f(t) \, t^n dt$ ,  $(n=0, 1, ..., \infty)$ , existent. Alors, comme il s'ensuit immédiatement du théorème du n° 1, le nombre des changements de signe de la fonction f(x), lorsque x parcourt l'intervalle  $(0, +\infty)$ , est au moins égal au nombre des variations dans la suite f(0),  $m_0$ ,  $m_1$ , ...,  $m_n$ , ....

Si, par exemple, le nombre des variations dans cette suite est infini, on en conclut que le nombre des changements de signe de la fonction f(x) dans l'intervalle  $(o, +\infty)$  est infini. Le nombre de ces racines dans le même intervalle est donc infini a fortiori. J'ajoute encore qu'au lieu des moments de f(x) pour l'intervalle  $(o, +\infty)$ , il est souvent plus avantageux de considérer les moments du produit p(x)f(x), où le facteur p(x), positif et continu pour  $o \le x < +\infty$ , est convenablement choisi.

$$\mu_n = \int_0^1 (1-t)^k f(t) t^n dt \qquad (n = 0, 1, 2, ..., \infty),$$

le nombre des changements de signe de la fonction f(x), régulière pour  $0 \le x \le 1$ , est égal au nombre des variations de la suite f(0),  $\mu_0$ ,  $\mu_1$ , ...,  $\mu_n$ , ..., lorsque le nombre entier positif k est suffisamment grand.

<sup>(1)</sup> Par exemple, M. Fekete a trouvé le résultat suivant. En posant

6. Soit, par exemple, f(x) un polynome quelconque de x à coefficients réels

$$g(x) = a_0 + a_1 x + \ldots + a_r x^r.$$

Alors

$$m_n = \int_0^1 g(t) t^r dt = \frac{a_0}{n+1} + \frac{a_1}{n+2} + \ldots + \frac{a_r}{n+r+1}$$

Donc le nombre des changements de signe du polynome g(x) dans l'intervalle  $o \le x \le i$ , et a fortiori le nombre de ses racines dans le même intervalle, est au moins égal au nombre des variations qu'on trouve dans la suite infinie

$$a_0, \quad \frac{a_0}{1} + \frac{a_1}{2} + \ldots + \frac{a_r}{r+1}, \quad \frac{a_0}{2} + \frac{a_1}{3} + \ldots + \frac{a_r}{r+2}, \quad \cdots$$

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — Diffusion de la lumière par un corps transparent homogène. Note de M. Léon Brillouin, présentée par M. J. Violle.

I. Lorsqu'un rayon lumineux traverse un corps isotrope, une partie de la lumière est diffusée dans toutes les directions. Ce phénomène, est visible dans le bleu du ciel (¹) et dans l'opalescence critique (²). Je veux ici compléter la théorie donnée par Einstein (³) pour la mettre en accord avec les travaux de Debije (⁴) sur les chaleurs spécifiques.

Un corps homogène, à température fixe, est en continuelle vibration. On peut décomposer ce mouvement suivant les vibrations propres du corps. Debije attribue à chaque vibration propre une énergie moyenne qui dépend de sa période suivant la loi de Planck. Parmi ces vibrations, les ondes longitudinales produisent des écarts de densité capables de diffuser la lumière.

II. Soit un corps contenu dans une enceinte cubique o < x < L, o < y < L, o < z < L; les écarts  $\Delta$  de densité à un moment donné peuvent se mettre sous la forme

Chaque terme groupe une série de condensations réparties régulière-

<sup>(1)</sup> Lord RAYLEIGH, Scientific papers.

<sup>(2)</sup> M. Smoluchowski, Ann. der Phys., t. XXV, 1908, p. 205.

<sup>(3)</sup> A. Einstein, Ann. der Phys., t. XXXIII, 1910, p. 1275.

<sup>(4)</sup> P. Debije, Ann. der Phys., t. XXXIX, 1912, p. 789.

ment dans l'espace avec une longueur d'onde

(1) 
$$\Lambda = \frac{2L}{\sqrt{\rho^2 + \sigma^2 + \tau^2}}.$$

Ce terme a, dans le temps, une période  $\theta = \frac{\Lambda}{U}$ , si U est la vitesse de propagation des ondes sonores de condensation dans le milieu. Les B, constamment variables, ont une moyenne nulle, un carré moyen différent de zéro. Le terme  $(\rho\sigma\tau)$  représente une certaine énergie potentielle, facile à calculer d'après les données élastiques du corps, et proportionnelle à B² ('). C'est l'énergie potentielle d'un degré de liberté de fréquence  $\nu = \frac{1}{\Theta}$ . Elle est en moyenne égale à la moitié de l'énergie totale du degré de liberté, c'est-à-dire à la moitié de

(2) 
$$\varphi(\nu) = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Einstein, au contraire, restant dans la théorie de l'équipartition, attribuait à chaque vibration l'énergie  $\frac{1}{2}kT$ .

Nous devons, en outre, tenir compte de ce que les B sont en nombre limité; le nombre total des paramètres est égal à trois fois le nombre des molécules dans le volume. Ceci limite les longueurs d'onde des vibrations propres à une valeur  $\Lambda_{\text{lim}}$  que Debije évalue ainsi :

(3) 
$$\Lambda_{\lim}^3 = \frac{4\pi}{9} \frac{V}{N};$$

V = volume moléculaire; N = nombre d'Avogadro.

III. Supposons maintenant qu'un rayon lumineux de cos directeurs  $\alpha\beta\gamma$  tombe sur un petit volume o < x < l, o < y < l, o < z < l de notre milieu. L'onde incidente étant

(4) 
$$\overrightarrow{E} = \overrightarrow{A} \cos 2\pi n \left( t - \frac{\alpha x + \beta y + \gamma z}{V} \right);$$

V = vitesse de la lumière dans le milieu.

Nous observons la lumière diffusée qui parvient sur l'axe des x à une

<sup>(1)</sup> EINSTEIN, loc. cit., p. 1284, formule (6).

distance D. En conduisant le raisonnement comme Einstein (') on est amené au calcul de l'intégrale

(5) 
$$\int \!\! \int \!\! \int \!\! \frac{\frac{\mathrm{U}\,h}{\pi\,l} \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{e^{\frac{\mathrm{U}\,h}{\pi\,lk\mathrm{T}} \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} - 1} \frac{\sin^2\!\left(x - \frac{l\,\lambda}{2}\right) \sin^2\!\left(y - \frac{l\,\mu}{2}\right) \sin^2\!\left(z - \frac{l\,\nu}{2}\right)}{\left(x - \frac{l\,\lambda}{2}\right)^2 \left(y - \frac{l\,\mu}{2}\right)^2 \left(z - \frac{l\,\nu}{2}\right)^2} dx \, dy \, dz,$$

intégrale prise à l'intérieur de la sphère du centre O et de rayon

$$R = \frac{\pi l}{\Lambda_{lim}}.$$

Les notations sont les suivantes :

$$x = \frac{\pi l}{2 \operatorname{L}} \rho,$$
  $y = \frac{\pi l}{2 \operatorname{L}} \sigma,$   $z = \frac{\pi l}{2 \operatorname{L}} \tau,$   $\lambda = \frac{2 \pi n}{V} (\iota - \alpha),$   $\mu = \frac{2 \pi n}{V} \beta,$   $\gamma = \frac{2 \pi n}{V} \gamma.$ 

Le calcul de cette intégrale peut se faire aisément. A cause du deuxième facteur, on voit que la partie la plus importante de l'intégrale sera donnée par le voisinage du point

$$x_c = \frac{l\lambda}{2}$$
,  $y_c = \frac{l\mu}{2}$ ,  $z_c = \frac{l\nu}{2}$ ,

que j'appellerai point critique. On peut alors faire sortir le premier facteur du signe somme, et intégrer le deuxième de  $-\infty$  à  $+\infty$ , ce qui lui donne la valeur  $\pi^3$ . La remarque suivante justifie cette approximation: Intégrons le deuxième facteur, autour du point critique dans une sphère de rayon m tel que l'intégrale soit égale à  $\pi^3$  à 10000 près, nous pourrons vérifier qu'à l'intérieur de cette sphère le premier facteur reste constant à 10000 près.

IV. Remplaçant les diverses quantités par leurs valeurs, nous trouvons finalement, pour l'intensité moyenne de la composante  $e_y$  de la lumière diffusée

(6) 
$$\overline{e_{\mathcal{T}}^{2}} = \varphi \left[ \frac{\mathbf{U}}{\lambda} \sqrt{2(\mathbf{1} - \alpha)} \right] \frac{\rho_{0} \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right)_{0}^{2}}{\left( \frac{\partial^{2} \psi}{\partial \rho^{2}} \right)_{0}} \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right)^{4} \frac{\Phi}{(4\pi D)^{2}} \frac{A_{\mathcal{T}}^{2}}{2};$$

U = vitesse du son; v = volume spécifique;

 $\varepsilon = \text{constante diélectrique pour la longueur d'onde } \lambda$  de la lumière étudiée;

 $\Phi = \text{volume diffuseur};$ 

<sup>(1)</sup> Einstein, loc. cit., p. 1286-1293.

 $\psi(v)$  = travail pour comprimer 18 du milieu, isothermiquement, depuis le volume spécifique  $v_0$  jusqu'au volume spécifique v;

α cosinus de l'angle ω du rayon incident avec le rayon diffusé.

La fonction  $\varphi(\nu)$ , qui remplace dans notre formule le coefficient kT obtenu par Einstein, a le sens suivant : pour  $o < \nu < \frac{U}{\Lambda_{lim}}$ ,  $\varphi(\nu)$  est donné par la formule (2); pour  $\nu > \frac{U}{\Lambda_{lim}}$ ,  $\varphi(\nu) = o$ .

Une formule semblable à (6) régit la composante  $e_z$ .

Si la lumière incidente est naturelle, sans polarisation, on trouve pour le rapport des intensités

(7) 
$$\frac{I_{\text{diffusé}}}{I_{\text{incident}}} = \varphi \left[ \frac{U}{\lambda} \sqrt{2(1-\alpha)} \right] \frac{1+\alpha^2}{2} \frac{\varphi \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi} \right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2}} \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \frac{\Phi}{(4\pi D)^2}.$$

Pour les longueurs d'onde du spectre visible, la fonction  $\varphi$  reste égale à kT à  $\frac{1}{100}$  près, et nous retrouvons le résultat d'Einstein.

Pour une lumière ultraviolette,  $\varphi$  est égal à kT pour  $\omega = 0$ , mais diminue lorsque l'angle  $\omega$  augmente, et peut avoir ainsi varié de  $\frac{1}{10}$  pour  $\omega = \pi$ . Il y a plus de lumière diffusée dans le sens de propagation du rayon incident qu'en sens inverse. Pour des longueurs d'onde de  $10^{-8}$  (rayons X), la fonction  $\varphi$ , égale à kT pour  $\omega = 0$ , diminuera rapidement lorsque  $\omega$  augmentera, et à partir d'un certain angle  $\omega_{lim}$  s'annulera. Il n'y aura d'énergie diffusée que dans un cône limité autour du rayon incident. Les expériences faites par Friedrich (') s'expliqueraient bien, il me semble, par la superposition des courbes (de décroissance d'intensité en fonction de  $\omega$ ) correspondant aux diverses longueurs d'onde des rayons X incidents.

PHYSIQUE. — Sur la théorie mathématique du fonctionnement des lignes électriques formées de deux tronçons différents. Note de M. André Léauté, présentée par M. Émile Picard.

Ayant signalé précédemment certaines objections que soulève, sous la forme qu'on lui a jusqu'ici donnée, la théorie de la propagation de l'électricité sur les lignes hétérogènes, nous nous proposons de reprendre le pro-

<sup>(1)</sup> Friedrich, Phys. Zeitschr., t. XIV, 1913, p. 317.

blème en abordant la question par le cas simple d'une ligne formée de deux tronçons seulement.

Nous supposerons, en vue des applications à venir, que la ligne est à la terre à l'une de ses extrémités et isolée à l'autre, c'est-à-dire que v est nul pour x nul et que i est nul pour x égal à  $l_2$  (¹). Sur le premier tronçon qui va de x = 0 à  $x = l_1$ , le potentiel v et l'intensité i satisfont aux équations

$$\frac{\partial v}{\partial x} = -\lambda_1 \frac{\partial i}{\partial t} - \rho_1, \qquad \frac{\partial i}{\partial x} = -\gamma_1 \frac{\partial v}{\partial t};$$

et sur le second tronçon qui va de  $x = l_1$  à  $x = l_2$  aux équations

$$\frac{\partial v}{\partial x} = -\lambda_2 \frac{\partial i}{\partial t} - \rho_2, \qquad \frac{\partial i}{\partial x} = -\gamma_2 \frac{\partial v}{\partial t};$$

enfin  $\rho$  et *i* doivent avoir les mêmes valeurs de part et d'autre et au voisinage immédiat du point  $x = l_1$ .

Cherchant les solutions simples, au sens de Fourier, des équations ci-dessus, on est conduit à écrire sur le premier tronçon

$$\dot{v}=\Lambda_1(e^{lpha x}-e^{-lpha_1 x})e^{st}, \qquad \dot{i}=-\gamma_1rac{s}{lpha_1}\Lambda_1(e^{lpha_1 x}+e^{-lpha_1 x})e^{st},$$

et sur le second

$$v = A_2(e^{\alpha_2(x-l_2)} + e^{-\alpha_3(x-l_2)})e^{st}, \qquad i = -\gamma_2 \frac{s}{\alpha_2} A_2(e^{\alpha_2(x-l_2)} - e^{-\alpha_2(x_2-l_2)})e^{st},$$

en conservant nos notations antérieures et en posant

$$\alpha_1^2 = \gamma_1 \lambda_1 s^2 + \gamma_1 \rho_1 s, \qquad \alpha_2^2 = \gamma_2 \lambda_2 s^2 + \gamma_2 \rho_2 s;$$

dans ces formules, s est une racine quelconque de l'équation

$$\tan \left(j\alpha_1 l_1\right) \tan \left[j\alpha_2 (l_2 - l_1)\right] = \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \qquad (j = \sqrt{-1}).$$

La détermination des coefficients  $A_1$  et  $A_2$  soulève en général des complications, qui s'évanouissent d'une façon complète dans un cas particulier, intéressant au point de vue des applications : celui où  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  sont imaginaires pures, c'est-à-dire où  $\frac{\rho_1}{\lambda_1} = \frac{\rho_2}{\lambda_2}$ .

On peut alors déterminer des développements formés au moyen des solutions simples ci-dessus qui, à l'instantinitial, représentent une distribution quelconque de v et i entre x = 0 et  $x = l_2$ . En effet, cela revient à trouver

<sup>(1)</sup> Voir les notations de notre Communication du 27 avril 1914.

des coefficients P et Q, de manière qu'au moyen d'une série exponentielle

$$\sum_{i=1,2,...} (P_i e^{j\xi_i x} + Q_i e^{-j\xi_i x}),$$

on représente une fonction donnée de x entre les valeurs  $x=-l_1$  et  $x=l_1+2\sqrt{\frac{\gamma_2\lambda_2}{\gamma_1\lambda_1}}(l_2-l_1)$ , quand  $\xi_i$  est la  $i^{\rm eme}$  racine positive de l'équation

(E) 
$$tang \xi l_1 \times tang \left[ \xi \sqrt{\frac{\gamma_2 \lambda_2}{\gamma_1 \lambda_1}} (l_2 - l_1) \right] = \sqrt{\frac{\gamma_1 \lambda_2}{\gamma_2 \lambda_1}}$$

Pour y parvenir, on remarquera d'abord que l'équation

$$tang z \times tang m z = h$$
,

où m et h sont positifs, a toutes ses racines réelles. En effet, il est évident qu'il en est ainsi pour certaines valeurs particulières de m; d'autre part, on peut établir que, si la propriété est vérifiée pour une valeur  $m_0$ , il en est de même pour la valeur  $m_0 + dm$ . On en déduit que toutes les racines sont réelles, quel que soit m.

Ceci posé, si, à la fonction holomorphe

ficients cherchés.

$$\pi(z) = (e^{jaz} - e^{-jaz}) (e^{jbz} - e^{-jbz}) + h(e^{jaz} + e^{-jaz}) (e^{jbz} + e^{-jbz})$$

$$\left[ a = l_1, \ b = \sqrt{\frac{\gamma_2 \lambda_2}{\gamma_1 \lambda_1}} (l_2 - l_1), \ h = \sqrt{\frac{\gamma_1 \lambda_2}{\gamma_2 \lambda_1}} \right],$$

qui s'annule pour les racines de (E) et pour elles seules, on associe la fonction  $\chi(z)=(1+h)e^{-jaz}$ .  $e^{-jbz}$ , qui satisfait aux inégalités indiquées par M. E. Picard, on s'aperçoit que l'intervalle  $\left[-l_1,+l_1+2\sqrt{\frac{\gamma_2\lambda_2}{\gamma_1\lambda_1}}(l_2-l_1)\right]$ , dans lequel il faut effectuer le développement, est précisément l'intervalle limite, que nous avons défini précédemment à propos des lignes homogènes. Le procédé que nous avons indiqué pour la représentation d'une fonction dans cet intervalle s'applique donc ici et permet de déterminer les coef-

Nous nous réservons de montrer prochainement le parti qu'on peut tirer de la solution ci-dessus au point de vue physique et plus spécialement dans le cas où les conditions initiales présentent des discontinuités.

PHYSIQUE. — L'étincelle oscillante comme source économique de rayons ultraviolets. Note de M. J. de Kowalski, présentée par M. G. Lippmann.

En fait de sources donnant des rayons ultraviolets, et en particulier ceux de l'ultraviolet moyen, dont on fait usage dans la stérilisation et dans les réactions photochimiques, on ne s'est pratiquement servi jusqu'ici que des lampes à vapeur de mercure munies d'électrodes. Des expériences ont été tentées, il est vrai, où l'on essayait de faire agir les rayons émis par diverses sources sur des substances renfermées dans des vases de quartz.

Le Dr A. Pflüger ('), de Bonn, a établi en 1904 que les spectres d'étincelles des métaux peuvent émettre certaines raies, comme par exemple les raies de courte longueur d'onde de l'aluminium, qui possèdent une grande énergie ultraviolette.

M. Lenard (²) s'est servi ces temps derniers pour obtenir dans l'extrême ultraviolet des effets très puissants d'une étincelle oscillante éclatant entre électrodes d'aluminium.

Il existe entre les recherches de Lenard et de Pflüger une contradiction apparente. Tandis que Lenard (3) trouve un accroissement de l'énergie dans l'extrême ultraviolet au fur et à mesure qu'il augmente le nombre de bouteilles de Leyde dans le circuit d'oscillation, Pflüger (4) trouve au contraire que cette catégorie de rayons possède un maximum pour une capacité relativement faible.

Cette contradiction servit de point de départ à nos recherches. Les travaux de M. Hemsalech sur l'étincelle (5), ceux de MM. Hemsalech et Tissot (6), de MM. Hemsalech et de Watteville (7). Les études spectroscopiques de M. de Kowalski et de P. Joye (8) ont établi que le nombre de

<sup>(1)</sup> A. Pflüger, Ann. Phys., t. XIII, p. 890.

<sup>(2)</sup> LENARD, Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften, t. XXVIII, 1910.

<sup>(3)</sup> Loc. cit., p. 8.

<sup>(4)</sup> Loc. cit., p. 916.

<sup>(5)</sup> Hemsalech, Recherches expérimentales sur les spectres d'étincelles (chez A. Hermann, éditeur, Paris).

<sup>(6)</sup> Hemsalech et Tissot, Comptes rendus, t. 144, 1907, p. 262.

<sup>(7)</sup> Hemsalech et de Watteville, Comptes rendus, t. 144 et 146.

<sup>(8)</sup> J. DE KOWALSKI, Soc. franç. de Phys., nº 231, 1905, p. 2; Comptes rendus, t. 142, p. 994; Arch. de Genève, 1910, p. 293.

raies spectrales ne dépendait pas seulement de la capacité et de la selfinduction, mais qu'il dépendait encore des autres conditions du circuit d'oscillation.

Nous avons donc pense qu'en faisant varier les conditions électriques de ce circuit, on pourrait ainsi influer sur l'énergie rayonnante de façon déterminée dans les diverses régions de l'ultraviolet. Donnant suite à cette manière de voir, nous avons entrepris une série de recherches, dont on peut tirer les conclusions pratiques suivantes :

- 1. Au fur et à mesure que l'on fait croître l'amplitude du courant dans le circuit oscillant, on constate que la région qui correspond au maximum d'énergie rayonnante se déplace vers les courtes longueurs d'onde.
- 2. On obtient comme correspondant au maximum d'énergie rayonnante, une longueur d'onde d'autant plus faible que l'étincelle est mieux amortie. On pourrait traduire cela en disant que la longueur d'onde correspondant au maximum de l'énergie rayonnante se déplace vers l'extrême ultraviolet à mesure que l'énergie consommée dans l'étincelle est plus considérable.
- 3. Une série d'essais avec différentes électrodes ont établi que le plan, dans le spectre ultraviolet, de la longueur d'onde correspondant au maximum d'énergie rayonnante dépendait aussi beaucoup de la nature des électrodes; qu'en particulier cette position n'était pas la même pour des alliages que pour des métaux purs.

Quelques données tirées des mesures que nous avons effectuées feront mieux voir l'influence de la nature du métal sur le rayonnement ultraviolet. Les résultats ci-dessous ont été fournis en opérant dans les mêmes conditions électriques; ils sont exprimés en unités arbitraires:

Invar	128
Aluminium	99
Laiton	85
Zinc	78
Guivre	$7^3$

Pour de mêmes électrodes, on peut, comme on sait, augmenter l'amortissement de l'étincelle en opérant certaines modifications dans les conditions électriques de la décharge. C'est ainsi que l'amortissement est fonction de la longueur d'étincelle et de l'énergie envoyée par unité de temps dans celle-ci. Nos essais ont confirmé ce point, car par des modifi-

cations apportées aux deux facteurs ci-dessus nous avons réussi à influer de façon notable sur l'énergie de l'ultraviolet moyen. Le décrément augmente en effet en raison inverse du nombre de décharges partielles de l'étincelle, et, avec les mêmes électrodes, en ne modifiant dans les conditions électriques que le nombre de ces décharges partielles, on voit que lorsque celles-ci diminuent, l'ultraviolet moyen accuse une énergie de plus en plus intense. Avec des électrodes en invar, la dislace explosive étant de 22<sup>mm</sup>, nous avons obtenu les cotes suivantes montrant l'intensité du rayonnement en fonction du nombre de décharges par seconde:

20 é	tincelles	à la second	de	41,5
3o	))	))	•	32,6
40	<b>)</b>	»		26,4
50	))	n		20.3

Si, pour charger le circuit d'oscillation, on se sert d'un transformateur à résonance, on arrive à une relation déterminée entre le nombre d'étincelles par seconde, la capacité et la fréquence du courant primaire; une fois cette relation réalisée, on obtient un rendement économique en radiations ultraviolettes moyennes par rapport à l'énergie consommée au primaire.

ÉLECTRICITÉ. — Sur un oscillographe cathodique. Note de M. ALEXANDRE DUFOUR, présentée par M. J. Violle.

Pour étudier un phénomène électrique ou magnétique rapidement variable, comme l'intensité du courant de décharge d'un condensateur dans les conditions où l'on s'en sert en télégraphie sans fil, on peut, comme on sait, utiliser un tube à rayons cathodiques (tube de Braun), soit seul, soit associé au miroir tournant. Tel qu'on l'emploie d'ordinaire, le tube de Braun permet aussi d'enregistrer les phénomènes périodiques; ceux-ci sont traduits sur l'écran fluorescent qui reçoit le faisceau cathodique par une courbe lumineuse de forme invariable; il est alors possible de la photographier avec un appareil photographique ordinaire en prolongeant la pose assez longtemps.

Mais un tel procédé est inapplicable (') à l'enregistrement d'un phénomène non périodique à variations rapides, par suite du peu d'éclat de la

<sup>(1)</sup> HAUSRATH, Physikalische Zeitschrift, t. XII, 1912, p. 1044.

courbe obtenue. J'ai donc cherché à réaliser un tube à rayons cathodiques qui permette d'obtenir sur une plaque photographique l'enregistrement direct de la variation du phénomène étudié, périodique ou non et applicable à des recherches sur la télégraphie sans fil.

A cet effet, le faisceau de rayons cathodiques est reçu par la plaque photographique elle-même, qui a pris la place de l'écran fluorescent indiqué plus haut. La couche sensible est impressionnée aux endroits frappés par les rayons cathodiques et la trajectoire qu'ils ont tracée apparaît au développement.

Le tube est construit de manière à permettre un démontage facile; je donnerai autre part sa description. Je signalerai seulement les points suivants: pour obtenir une trajectoire de grande longueur sur la plaque malgré les dimensions restreintes de celle-ci, j'utilise, d'une part, un champ alternatif à 10000 périodes par seconde produit par un arc chantant; sous l'action de ce champ, le pinceau cathodique trace une droite sur la plaque. Cette droite est, d'autre part, transformée en une courbe sinusoïdale constituée à peu près par des segments de droite, par l'adjonction d'un deuxième champ de sens constant, perpendiculaire au premier et auquel on fait subir une brusque variation d'intensité, durant par exemple un temps de l'ordre du millième de seconde. Enfin le phénomène particulier qu'on veut étudier agit sur le faisceau cathodique de manière que la déviation variable qu'il produit soit perpendiculaire à la droite initiale. Il faut évidemment créer ce phénomène dans l'intervalle du millième de seconde que dure le trajet du faisceau sur la plaque. C'est là une complication inhérente à la méthode même.

Pour obtenir une courbe nette et visible sur la plaque photographique, le fonctionnement du tube doit être régulier et le faisceau cathodique intense. J'utilise à cet effet, comme source électrique, une machine électrostatique de grandes dimensions (1).

Cette méthode d'inscription permet évidemment de faire des mesures de deux espèces : des mesures sur la grandeur étudiée et des mesures de temps. Comparée aux autres méthodes qu'on pourrait employer dans les mêmes recherches, comme par exemple la méthode du miroir tournant (décharge d'un condensateur), elle présente l'avantage d'être une méthode de déviation : la variation de la grandeur étudiée se traduit par un déplacement plus commode à mesurer que les variations d'intensité lumineuse de l'étincelle fournies par le miroir tournant. Relativement aux mesures de temps, je signalerai que sur les clichés préliminaires obtenus actuellement une longueur de 1<sup>mm</sup> de la courbe enregistrée correspond à un intervalle

<sup>(1)</sup> M. Villard a bien voulu mettre cette machine puissante à ma disposition; je lui adresse mes vifs remerciments.

de temps d'environ 1/3000000 de seconde, temps nécessaire à la lumière pour parcourir une centaine de mètres. J'espère arriver à reculer encore cette limite.

Je compte appliquer cette méthode d'enregistrement à diverses recherches, parmi lesquelles je citerai pour l'instant : forme du courant dans une antenne d'émission, de réception; forme du courant redressé par divers détecteurs.

PHYSICO-CHIMIE. — Fluctuations de concentration dans une émulsion colloïdale.

Note de M. René Costantin, présentée par M. J. Violle.

J'ai montré dans une précédente Note (') comment, suivant une méthode due à M. Jean Perrin, j'ai pu déterminer expérimentalement la loi de compressibilité d'une émulsion colloïdale. J'ai pensé que la connaissance de cette loi peut permettre de vérifier la belle théorie de M. Smoluchowski (²) sur les fluctuations de densité que produit l'agitation moléculaire.

D'après cette théorie la fluctuation  $\frac{n-n_0}{n_0}$  de la densité pour un volume  $\varphi$  (qui contient par hasard n molécules, alors qu'il en contiendrait  $n_0$  si la répartition était rigoureusement uniforme) a pour valeur moyenne

$$\overline{\gamma} = \frac{1}{\sqrt{\pi A}},$$

οù

$$A = -\frac{N\varphi v_0}{2RT} \frac{\partial \rho}{\partial v_0};$$

 $v_0$  est le volume spécifique, p la pression osmotique, N le nombre d'Avogadro.

Si le fluide suit la loi des gaz parfaits, la condensation moyenne est simplement

(2) 
$$\overline{\gamma} = \sqrt{\frac{2}{\pi n_0}}.$$

M. Svedberg (3) a vérifié cette dernière formule pour diverses solutions colloïdales peu concentrées. Pour des concentrations plus fortes, il a

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 27 avril 1914.

<sup>(2)</sup> Smoluchowski, Académie des Sciences de Cracovie, décembre 1907.

<sup>(3)</sup> Svedberg, Zeitschr. für physik. Chemie, t. LXXIII. 1910, p. 547.

constaté que la fluctuation moyenne était inférieure à la valeur qu'indique la formule (2), mais il n'a pu la calculer d'après la formule (1), puisqu'il ignorait la loi de compressibilité de ses solutions.

Je me suis servi des photographies qui avaient précisément servi à déterminer la compressibilité osmotique d'une émulsion concentrée. Sur chaque plaque, à une même hauteur, on comptait les grains compris dans des volumes égaux. Le nombre moyen de grains  $n_0$  était lu sur la courbe de répartition.

Quand la concentration en volume ne dépassait pas  $\frac{4}{200}$ , on a eu une bonne vérification de la formule (2), avec des écarts de 4 pour 100 en moyenne entre les valeurs observées et calculées de la fluctuation, pour 100 cellules utilisées.

Plus fortes concentrations. — J'ai calculé les fluctuations moyennes pour des concentrations allant jusqu'à  $\frac{1}{45}$ , sur les plaques photographiques, en ayant soin de compter les grains contenus toujours dans le même volume  $\varphi = 1,25.10^{-10}$ .

D'autre part, le calcul de  $\gamma$ , d'après la formule (1), se présente de la façon suivante : si n est le nombre des grains par centimètre cube, une transformation simple attribue à A la valeur

$$A = \frac{N n_0}{2 RT} \frac{dp}{dn}.$$

Or la pression osmotique de l'émulsion, à la hauteur x, satisfait à la relation

$$\frac{dp}{dx} - \varpi n$$
,

οù w est le poids d'un grain, et par suite

$$\bar{\gamma} = \sqrt{\frac{2}{\pi n_0}} \sqrt{\frac{RT}{N\varpi}} \frac{1}{n} \frac{dn}{dx}$$

La quantité  $\frac{1}{n} \frac{dn}{dx}$  se déduit facilement de la courbe de répartition.

Dans le Tableau suivant, on a mis les résultats de ce calcul à côté des valeurs observées pour  $\gamma$  et de celles que donne l'application de la formule (2). On s'est limité aux concentrations (à peu près 4, 5, 6 et 7 pour 100) pour lesquelles les formules (1) et (2) prévoient des nombres franchement différents.

Nombre		. '		7	
des cellules utilisées.	$n_{v}$ .	Concentration pour 100.	calculé.	observé.	formule (2).
. 104	32,5	4	0,101	0,110	0,140
114	40	4,94	0,087	0.087	0,126
68	47:7	5,9	0,078	0,081	0,116
22	54,7	6,75	0,070	0,068	0,108

Ainsi la formule (2) ne rend plus compte de l'expérience pour les concentrations notables; la vérification de la théorie d'après laquelle M. Smoluchowski relie les fluctuations à la compressibilité est satisfaisante.

Il est intéressant de constater qu'une vérification suffisamment précise donnerait pour le nombre d'Avogadro une valeur comparable à celles que donne l'application de la loi de Van der Waals dans la région moyennement concentrée, et celle de la loi des gaz parfaits dans la région diluée de l'émulsion.

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur la vulcanisation des solutions de caoutchouc par les rayons ultraviolets. Note de MM. André Helbronner et Gustave Bernstein, présentée par M. A. Dastre.

L'un de nous a indiqué précédemment (') que le caoutchouc, sous l'action des rayons ultraviolets, entrait en liaison avec le soufre pour se vulcaniser.

Poursuivant cette étude, nous avons trouvé qu'en soumettant à l'action des rayons ultraviolets des solutions de caoutchouc additionnées de soufre, non seulement la solution se vulcanisait dans ces conditions, mais encore le caoutchouc, au lieu de se précipiter au bout d'un certain temps comme on pouvait s'y attendre, étant donnée l'insolubilité du caoutchouc vulcanisé, fournit, au contraire, un gel d'une stabilité remarquable; au bout de quelques mois, en effet, il n'est pas possible d'y déceler la moindre trace de précipitation non plus que par un chauffage de 18 heures à 80°; si, d'autre part, on laisse évaporer cette dissolution vulcanisée, on obtient une pellicule qu'il devient impossible de redissoudre dans un solvant quelconque du caoutchouc. Ce fait, en dehors de la combinaison avec le soufre, montre donc bien la matérialité de la vulcanisation effectuée par les rayons ultraviolets.

L'ultramicroscopie des dissolutions vulcanisées permet d'observer un

<sup>(1)</sup> Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide, t. XII, 1913, p. 4.

grand nombre de grains de très petites dimensions ressortant sur un fond qui n'est pas tout à fait sombre, par suite sans doute du grand nombre de petits grains non visibles mais qui diffusent la lumière; comparées avec les mêmes solutions non vulcanisées, nous n'avons pas constaté, contrairement à notre attente, de différence très sensible; il semble toutefois que, dans les dissolutions vulcanisées, les grains soient d'une dimension légèrement inférieure, mais par contre plus nombreux.

L'obtention de cette solution vulcanisée permet de jeter quelque clarté sur le processus de la vulcanisation.

Smits et Wiegand, en effet, ont observé que, sous l'action des rayons ultraviolets, le soufre soluble dissous dans un solvant quelconque se transforme d'abord en soufre colloïdal pour se précipiter ensuite; or, lors de l'exposition aux rayons ultraviolets d'une solution de caoutchouc additionnée de soufre, l'on observe, au contraire, ni précipité, ni même un louche; et, comme il s'est formé dans ces conditions une certaine quantité de soufre insoluble, l'on peut en conclure que c'est cette variété de soufre qui, au fur et à mesure de sa formation, se combine ou se laisse adsorber à l'état naissant par le caoutchouc, et produit ainsi la vulcanisation.

L'état naissant du soufre insoluble semble d'ailleurs être une condition sinon indispensable du moins très favorable pour l'opération, car nous n'avons pas obtenu de vulcanisation effective en soumettant aux rayons ultraviolets une solution de caoutchouc tenant en suspension du soufre insoluble très finement divisé.

Les faits précèdents expliquent également le mécanisme de la vulcanisation à chaud dans laquelle on opère à une température où une partie de soufre employé se transforme en soufre insoluble.

Les quantités de soufre combiné qui permettent d'obtenir une solution bien vulcanisée sont faibles et ne correspondent pas avec les chiffres usuels des procédés ordinaires de vulcanisation; tandis que ceux-ci exigent 1,5 à 2,5 pour 100 de soufre combiné (bien qu'avec le caoutchouc Para cette quantité puisse dans certains cas descendre à 1 pour 100), avec les solutions vulcanisées, au contraire, l'on obtient, par évaporation, une pellicule ayant tous les caractères d'une bonne vulcanisation, mais renfermant seulement 0,6 pour 100 de soufre combiné.

L'action vulcanisante de cette faible quantité de soufre peut être rapprochée de l'action polymérisante des traces de soufre (0,2 pour 100) dans la synthèse du caoutchouc à partir de l'isoprène. Le caoutchouc obtenu par cette synthèse est polymérisé à un plus haut degré que la gomme naturelle. Il est insoluble dans la benzine.

L'action polymérisante du soufre sur le caoutchouc a été déjà étudiée par l'un de nous. On a pu établir, en étudiant l'action des rayons ultraviolets de la chaleur, du travail mécanique sur le caoutchouc seul ou en présence de soufre, le bien-fondé de la théorie d'Axelrod qui envisage la vulcanisation comme résultant d'une dépolymérisation première du caoutchouc avec repolymérisation subséquente sous l'action du soufre (¹).

La présente étude nous permet d'ajouter que la vulcanisation, c'est-à-dire la repolymérisation du caoutchouc, peut s'effectuer en présence de quantités de soufre beaucoup plus faibles que les coefficients de vulcanisation habituelle.

Il semble donc que le chiffre de soufre combiné (coefficient de vulcanisation de C.-O. Weber) ne permet aucune diagnose du degré de vulcanisation lorsque cette dernière n'a pas été effectuée dans des conditions physiques rigoureusement identiques.

De plus, cette variation entre le chiffre du soufre combiné et l'effet physique obtenu par la vulcanisation semble indiquer que la repolymérisation du caoutchouc par le soufre qui a lieu dans la deuxième phase de la vulcanisation est une réaction catalytique et que la combinaison du soufre avec le caoutchouc n'est plus qu'une réaction subsidiaire et secondaire.

CHIMIE MINÉRALE. — Détermination du poids atomique du nickel.

Note de MM. OEchsner de Connck et Gérard.

Pour faire cette détermination, nous sommes partis d'un lingot de nickel qui avait été préparé dans un laboratoire métallurgique. Nous l'avons analysé, puis purifié, en le traitant trois fois par la méthode suivante : la solution nitrique est traitée par H<sup>2</sup>S; le fer est oxydé et passe au maximum; on le précipite par AzH<sup>3</sup>. La liqueur filtrée est traitée par AzH<sup>4</sup>SH. Le précipité est lavé à l'acide chlorhydrique, puis dissous dans l'eau régale. La solution est évaporée à sec, le résidu est repris par l'acide chlorhydrique très étendu. On traite la liqueur par CO<sup>3</sup>Ba, et un courant de chlore qui sépare le cobalt. On filtre et l'on précipite la

<sup>(1)</sup> Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloïde, t. XII, Heft 4, p. 193 et 293.

C. R., 1914, 1er Semestre. (T. 158, No 19.)

baryte. On filtre à nouveau et l'on fait cristalliser la liqueur par évaporation. Les cristaux sont dissous dans l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, puis on précipite par une solution concentrée d'acide oxalique. Le précipité est un dihydrate, C<sup>2</sup>O<sup>4</sup>Ni + 2H<sup>2</sup>O. On le lave et on le sèche en le laissant pendant plusieurs semaines dans la cloche, au-dessus de l'acide sulfurique.

Nous avons décomposé ce sel en le chauffant dans un courant d'hydrogène pur. Le résidu métallique a été ensuite soumis à l'action du même courant, à 270°-275°, jusqu'à réduction totale.

Soient p le poids du dihydrate, p' le poids du nickel réduit, x le poids atomique cherché; celui-ci sera donné par la relation :

$$\frac{p}{p'} = \frac{x + 12\frac{7}{4}}{x}.$$

Cinq déterminations ont été faites; voici les résultats:

	г. д.
1. $p = 0,4300$ ; $p' = 0,1380$	58,60
2: $p = 0,4730$ ; $p' = 0,1517$	
3. $p = 0.3440$ ; $p' = 0.1104$	58,60
4. $p = 0.3869$ ; $p' = 0.1241$	
5. $p = 0.5161$ ; $p' = 0.1656$	58,58

La moyenne de ces cinq déterminations est 58,57; le poids atomique indiqué pour Ni, par la Commission internationale, est 58,68.

CHIMIE ORGANIQUE. — Préparation du pentine normal. Remarques sur les points de fusion et d'ébullition des premiers termes des carbures acétyléniques vrais normaux. Note de M. M. Picon, présentée par M. A. Haller.

En appliquant le procédé de préparation des carbures acétyléniques vrais décrit antérieurement dans ce Recueil (¹), nous avons réussi à préparer le pentine normal. Ce carbure s'obtient avec l'iodure de propyle normal. Ce composé ne réagit pas à la pression ordinaire sur la solution ammoniacale d'acétylène monosodé, mais il fournit, après agitation avec elle, une masse laiteuse homogène dans laquelle la réaction se déclare vers — 20°. Pour avoir une action complète, il vaut mieux, comme on le fait dans la préparation de l'hexine, soumettre le mélange à une pression d'une atmosphère.

<sup>(1)</sup> P. LEBBAU et M. Picon, Comptes rendus, t. 156, 1913, p. 1077.—M. Picon, Comptes rendus, t. 158, 1914, p. 1184.

On emploie ensuite pour récupérer le carbure les mêmes appareils que ceux qui ont servi pour le butine et l'on procède de la même manière. Mais le pentine étant un corps qui bout vers  $+40^{\circ}$ , pour terminer l'opération, le ballon où la réaction est effectuée, ainsi que les deux flacons laveurs, sont chauffés non plus à  $+40^{\circ}$ , mais à  $+50^{\circ}$ . Enfin on supprime le tube sécheur de chlorure de calcium, dans lequel le pentine se condenserait.

Ce carbure est un liquide très mobile, à odeur alliacée faiblement éthérée. Sa saveur est très sucrée.

Il distille à  $+40^{\circ}$  sous la pression normale. Friedel et Faworsky (') ont indiqué  $48^{\circ}$  à  $50^{\circ}$ . Dans l'air liquide, il se solidifie en une masse nettement cristalline qui fond à  $-95^{\circ}$ .

La densité à 0° est égale à 0,7221 ± 0,0005.

Il précipite de la même façon que l'allylène et le butine tous les réactifs des carbures acétyléniques vrais.

Sa combustion nous a fourni les chiffres suivants :

·		Trou	vé.
	Théorie.	I.	II.
C	88,235	88,00	87,94
Н	11,765	12,08	11,97
	100,000	100,08	99,91

La méthode de préparation des carbures acétyléniques vrais, que nous venons de rappeler ici, fournissant des corps très purs, les points d'ébullition des composés obtenus ainsi peuvent être considérés comme exacts à un demi-degré près. Nous les rapportons dans le Tableau suivant, ainsi que les données anciennes relatives aux corps préparés au moyen de la potasse alcoolique et purifiés par différents procédés.

Points d'ébullition des carbures fournis

```
par des préparations
                dans l'ammoniac liquide.
                                                   par des préparations diverses.
Acétylène.
                                               -85° (Villard)
Allylène . .
            -23°, 5 (Lebeau et Picon)
                                               -23°, 5 (Lespieau et Chavanne)
Butine.... + 8^{\circ}, 3 (Picon).
                                         +14° (Reboul), +18°,5 (Dupont)
Pentine... +40° (Picon)
                                        +48° à +50° (Friedel et Faworsky)
Hexine....
            +71°,5 (Lebeau et Picon) +68° à +70° (Faworsky), +70° à +72° (Welt)
Heptine. . .
                                               +99^{\circ}
                                                       (Moureu)
```

<sup>(1)</sup> Friedel, Zeitschrift für Chemie, 1869, p. 124.—Faworsky, Journal de la Société physico-chimique russe, t. XIX, 1887, p. 554.

Nous voyons dans la première colonne que, depuis le second terme de la série jusqu'au terme en C<sup>7</sup>, la différence entre les points d'ébullition des carbures acétyléniques vrais, normaux et homologues est une quantité fixe de 31°,5 à 32°. Le point d'ébullition trouvé par M. Moureu pour l'heptine pur est de 27°,5 au-dessus de celui de l'hexine. Cette comparaison donne une valeur qui est voisine de la quantité fixe que nous venons d'indiquer.

D'autre part, dans la seconde colonne nous constatons, d'après les données anciennes qui y sont inscrites, que les intervalles entre les températures d'ébullition diminuent à peu près progressivement. Cette dernière remarque est comparable à celle qu'on peut faire pour les premiers termes des autres séries homologues des carbures gras. Nous voyons maintenant, au contraire, que pour les carbures acétyléniques vrais normaux, et dès les premiers termes de leur série, la différence de température entre les points d'ébullition de leurs homologues est une quantité constante. Ce fait n'existe, dans les autres séries de carbures, qu'à partir de termes déjà élevés.

Une autre constatation intéressante est fournie par les points de fusion de ces mêmes carbures.

On sait que l'acétylène fond à  $-81^{\circ}$ . MM. Lespieau et Chavanne ont trouvé pour point de fusion de l'allylène  $-110^{\circ}$ . Nous avons obtenu le même nombre. Le butine de M. Dupont fondait à  $-130^{\circ}$ ; le nôtre à  $-137^{\circ}$ . Le pentine fond à  $-95^{\circ}$ . Enfin l'hexine, plongé dans l'air liquide, prend un état de plus en plus visqueux, puis, vers  $-160^{\circ}$ , il devient solide et totalement transparent comme un morceau de verre. A  $-165^{\circ}$ , un craquement très net se fait entendre et la masse vitreuse se fend en larges morceaux restant très transparents. Par réchauffement, la masse devient absolument limpide, visqueuse et homogène à  $-150^{\circ}$ .

La suite de ces points de fusion

$$-81^{\circ}$$
,  $-113^{\circ}$ ,  $-150^{\circ}$ 

présente donc plusieurs anomalies. D'abord, pour les quatre premiers corps dont la cristallisation a une marche normale, nous observons un minimum pour le point de fusion du butine. En plus, le cinquième corps possède une cristallisation anormale.

Rappelons que ces résultats, dont certains sont en contradiction avec ceux connus jusqu'ici, découlent logiquement de la méthode de préparation des carbures acétyléniques que nous employons.

Ces carbures sont, en effet, des corps extrêmement fragiles qui sont fortement altérés lors des préparations par la potasse alcoolique, parfois employée en tube scellé. Les purifications sont impuissantes pour régénérer un corps parfaitement pur. Ainsi, nous avons déjà indiqué que le butine sodé préparé avec un carbure très pur fournit par action de l'eau, même refroidie à 0°, un butine dont le point d'ébullition a une valeur moins fixe que le corps dont on était parti. Tout traitement chimique atteignant la molécule d'un carbure acétylénique semble donc, en plus de la réaction normale qu'il fournit, détruire une certaine partie du carbure. Aussi les corps les plus purs nous ont toujours été fournis directement par leur préparation dans l'ammoniac liquide.

La température basse employée évite toute condensation et, dans ce mode de formation, l'influence des réactions secondaires, pour la plupart des cas, devient à peu près nulle.

CHIMIE ORGANIQUE. — Synthèse de γ-dicétones acétyléniques. Note de M. Georges Dupont, présentée par M. A. Haller.

On sait, depuis les travaux de Ruhemann et Cunnington ('), complétés par les belles recherches de M. Moureu et de ses élèves, que la fonction acétylénique devient susceptible, lorsqu'elle est voisine d'une fonction éther-sel cétone ou nitrile, de fixer les amines secondaires. On pouvait espérer voir cette activité s'accroître encore par le voisinage, non plus d'une, mais de deux de ces fonctions, et l'action ne plus se limiter alors à la fixation des amines. Il était donc intéressant de chercher à obtenir les dicétones acétyléniques de formule générale :  $R - CO - C \equiv C - CO - R$ .

Les essais de synthèse directe par les procédés classiques ont échoué : c'est sans succès que j'ai fait réagir les chlorures et les bromures d'acétyle ou de benzoyle sur le dibromomagnésium, ou le dibromozinc-acétylène, ainsi que sur l'acétylure de sodium.

L'oxydation chromique en solution acétique ayant permis à M. E. André, dans son beau travail sur les monocétones acétyléniques (²), de passer de l'alcool diphénylpropargylique au benzoylphénylacétylène, il était naturel d'essayer d'oxyder, de la même manière, les γ-glycols acétyléniques si aisés à obtenir par la méthode de Jotsitch.

<sup>(1)</sup> Ruhemann et Cunnington, Journ. of the chem. Soc., t. LXXV, p. 954.

<sup>(2)</sup> E. Andre, Thèse de Doctorat, Paris, 1912.

Cette oxydation m'a conduit à des résultats excellents avec les glycols aromatiques; elle a échoué, au contraire jusqu'à ce jour, avec les glycols gras essayés.

Mode opératoire. — Tous les glycols secondaires fournis par la réaction de Jotsitch sont, comme je l'ai montré ('), des mélanges d'isomères stéréochimiques, mais leur oxydation faisant disparaître l'asymétrie de la molécule, comme on le voit sur la formule de réaction (1):

(1) 
$$R - CHOH - C = C - CHOH - R + O^2 = R - CO - C = C - CO - R + 2H^2O$$
,

il n'est ici nul besoin de séparer ces isomères; au contraire le mélange étant plus soluble, dans l'acide acétique, que les constituants purs, on économise ainsi une forte proportion de ce solvant.

Le glycol brut est dissous dans la quantité nécessaire d'acide acétique; on introduit alors par petites portions la solution acétique d'acide chromique en agitant constamment et refroidissant le mélange sous un filet d'eau; on arrête l'addition du réactif quand il y en a un notable excès, rendu visible par la persistance de la coloration jaune. On abandonne le mélange pendant 1 ou 2 heures et on le verse dans l'eau; on recueille au bout d'un certain temps sur un filtre le précipité cristallin formé et on le lave abondamment. On le recristallise, suivant les cas, dans l'alcool ou dans la benzine.

Résultats expérimentaux. — I. Dibenzoylacétylène :

$$C^6 H^5 - CO - C \equiv C - CO - C^6 H^5$$
.

Ce corps s'obtient, avec un rendement de 84 pour 100, sous forme de lamelles cristallines légèrement jaunâtres, fondant à 112°. Très peu soluble dans l'éther et dans l'acool froid, davantage dans l'alcool chaud, l'acétone, la benzine, il est très soluble dans le chloroforme. Il cristallise de la benzine en longues tables monocliniques:

a:b:c=1,3018:1:0,7048;  $\gamma=86^{\circ}$ 18'; formes rencontrées: p(001),  $h^{1}(100)$ ,  $h^{3}(210)$ ,  $d^{\frac{1}{2}}(111)$ ,  $b^{\frac{1}{2}}(\overline{111})$ ; axes optiques dans le plan de symétrie.

Une trace de ce corps communique à l'acide sulfurique concentré une coloration jaune puis verte, virant à chaud au brun rouge.

La constitution de ce corps est démontrée par son hydrogénation catalytique (en présence de noir de platine) : il fixe 4<sup>at</sup> d'hydrogène pour

<sup>(1)</sup> G. DUPONT, Comptes rendus, t. 149, p. 1381; t. 150, p. 1121; t. 158, p. 714.

donner le *diphénacyle* identifié par son point de fusion (144°) et ses réactions colorées sur l'acide sulfurique, avec le produit déjà décrit sous ce nom dans la littérature chimique.

## II. p-ditolylacétylène:

$$CH^3 - C^6H^4 - CO - C \equiv C - CO - C^6H^4 - CH^3$$
.

Plus soluble, en général, que le précédent dans les solvants organiques, il cristallise de l'alcool en petits prismes allongés blancs, fusibles à 92°-93°. Il donne à l'acide sulfurique une coloration jaune qui disparaît d'abord par échauffement pour reparaître en brun.

## III. p-dianisoylacétylène:

$$CH^3.O.C^6H^4-CO-C \equiv C-CO-C^6H^4.O.CH^3.$$

Ce corps s'obtient, avec un rendement presque quantitatif, sous forme de fines aiguilles blanches à aspect d'amiante, presque insolubles dans l'alcool, l'acide acétique et l'éther, plus solubles dans la benzine et surtout dans le chloroforme; il fond à 138°.

L'acide sulfurique, d'abord vivement coloré par ce corps en rouge éosine vire, quand on le chauffe progressivement, d'abord au bleu de Prusse, puis au rouge vineux, et enfin au brun violet.

Conclusions. — J'ai indiqué, dans cette Note, un procédé très aisé d'obtention des dicétones acétyléniques aromatiques. Le premier, surtout, des trois sirops décrits devient une matière première très abordable pour une étude chimique.

CHIMIE ORGANIQUE. — Hydrogénation catalytique des liquides, sous l'influence des métaux communs, à température et sous pression modérées. Note de M. André Brochet, présentée par M. A. Haller.

La fixation directe de l'hydrogène moléculaire, sous l'influence des catalyseurs, pour donner naissance soit à des hydrogénations proprement dites, soit à des réductions, a permis, grâce aux magnifiques recherches de MM. Sabatier et Senderens et aux nombreux travaux qu'elles ont suscités, d'établir un nouveau chapitre de la Chimie.

L'ensemble des travaux qui ont été faits sur la question peut se rapporter à trois groupes principaux :

1º Hydrogénation des gaz et des vapeurs suivant la méthode mère de MM. Sabatier et Senderens;

2º Hydrogénation des liquides en présence des métaux nobles : palladium colloïdal (méthode de Skita), platine colloïdal (méthode de Paal), noir de platine (méthode de Willsttætter);

3º Hydrogénation des liquides sous l'influence des métaux nobles, des métaux communs et des oxydes, à température et sous pression élevées (méthode d'Ipatief).

J'ai été amené à effectuer l'hydrogénation des liquides, sous l'influence des métaux communs, notamment du nickel et ai constaté que cette hydrogénation se fait facilement, dans un grand nombre de cas, sans qu'il soit nécessaire de recourir à une température élevée ou à une pression considérable.

Le principal facteur est une bonne agitation permettant de renouveler fréquemment les surfaces de contact entre le gaz et le métal imprégné du liquide réagissant. Dans certains cas, l'hydrogénation se poursuit à la température ordinaire; dans d'autres cas, elle peut même s'effectuer à une pression inférieure à la pression atmosphérique.

Les produits s'hydrogénant à la pression ordinaire sont peu nombreux : ce sont, le plus souvent, des corps à liaison éthylénique aliphatique; mais, en général, une pression de quelques kilogrammes par centimètre carré est

nécessaire pour avoir un résultat pratique.

De même, certains produits s'hydrogènent à la température ordinaire et, d'une façon générale, l'élévation de température active la réaction. Dans tous les cas, on peut opérer à une température beaucoup plus basse que par la méthode de MM. Sabatier et Senderens, ce qui permet de préparer certains corps que cette méthode ne permet pas d'obtenir.

Bien entendu l'emploi des deux facteurs : pression et température, judi-

cieusement combinés, permet d'obtenir des résultats intéressants.

Le catalyseur, le plus souvent du nickel actif, peut être obtenu, comme pour la méthode Sabatier-Senderens, par réduction de l'oxyde aux environs de 300°. La proportion nécessaire pour réaliser une bonne opération est variable suivant les conditions de l'essai. Dans certains cas une proportion de 0,1 à 0,5 pour 100 du poids du liquide total est suffisante; dans d'autres cas, il faut mettre plus. Naturellement l'emploi d'une grande quantité de nickel augmente la rapidité de l'opération. Cette quantité qui peut atteindre 10, 20 pour 100, et même plus, n'entre pas en ligne de compte, au sujet de

la dépense, lorsqu'il s'agit d'opérations importantes effectuées en série, le catalyseur pouvant servir un certain nombre de fois d'une opération à la suivante.

La méthode s'applique à l'hydrogénation des composés à liaisons acétyléniques ou éthyléniques aliphatiques, à l'hydrogénation des combinaisons à liaisons éthyléniques nucléaires principalement des phénols, à l'hydrogénation des aldéhydes et des cétones, etc.

Elle se prête également aux réductions. Appliquée aux dérivés nitrés, azoxyques, azoïques et hydrazoïques, elle donne directement l'amine correspondante ou un mélange de deux ou plusieurs amines avec les dérivés asymétriques ou à plusieurs fonctions pouvant être coupées par réduction.

Du fait de l'emploi des liquides, on peut ajouter des corps pouvant modifier la vitesse ou la nature des réactions. C'est ainsi que l'addition de soude aux dérivés nitrés permet d'obtenir successivement les dérivés azoxyques, azoïques et hydrazoïques, du fait que vraisemblablement la présence de l'alcali diminue la vitesse de réaction.

Le mode opératoire consiste à mélanger le métal actif avec le produit liquide, fondu, en solution dans l'eau, ou un liquide organique, ou même, s'il est insoluble, simplement maintenu en suspension dans un liquide approprié, et à agiter vigoureusement en présence d'hydrogène. L'opération peut se faire, suivant les cas, soit à la pression ordinaire, dans un appareil en verre, soit sous pression, dans un appareil métallique. Avec le premier dispositif, la vitesse d'hydrogénation est déterminée à l'aide d'un compteur; avec le second, on détermine les chutes de pression au moyen du manomètre.

Dans les deux cas les résultats peuvent être traduits sous forme de courbes permettant de déterminer les meilleures conditions de marche d'une réaction, ou de comparer l'activité de divers catalyseurs. A ces divers points de vue, cette méthode permettra de fournir des résultats intéressants.

CHIMIE VÉGÉTALE. — Sur la pluralité des amidons. Note de M. Charles Tanret, présentée par M. L. Maquenne.

La composition de l'amidon est-elle toujours la même ou varie-t-elle, comme la forme et la grandeur de ses grains, selon les végétaux d'où il provient? Autrement dit, y a-t-il des amidons ou seulement de l'amidon? Il m'a paru que pour être fixé sur ce point il suffirait de rechercher sur

C. R., 1914, 1° Semestre. (T. 158, N° 19.)

175

Ω

un certain nombre d'amidons d'origines diverses si tous renferment ou non l'amylopectine et les amyloses dont, selon MM. Maquenne et Roux, l'association intime constitue l'amidon en général et, dans l'affirmative, de les y doser; c'est ce que j'ai entrepris. Or, non seulement je les ai rencontrées dans tous, sans exception, mais je les y ai trouvées en proportions différentes: c'est la confirmation complète de la théorie émise par ces auteurs, en même temps que la réponse à la question que je m'étais posée. L'unité de l'amidon n'existe donc pas plus que son homogénéité si ardemment débattue. J'ai vu, en outre, que les amidons se distinguent entre eux par la sensibilité à l'eau de leur amylopectine et par les solubilités inégales, à chaud, de leurs amyloses; ainsi s'explique pourquoi des amidons contenant les mêmes proportions d'amylopectine et d'amylose, comme ceux de blé et de châtaigne, par exemple, peuvent néanmoins être très différents.

Des procédés que j'ai suivis pour ces analyses toutes spéciales je ne rapporterai ici que celui qui m'a donné les meilleurs résultats: il repose sur la propriété que possède l'eau bouillante de dissoudre les amyloses sans toucher à peine à l'amylopectine, quand l'ébullition ne dure que quelques instants.

Dans un vase conique on épuise os, 2 d'amidon calculé anhydre par trois traitements successifs avec chacun 200<sup>cm3</sup> d'eau distillée qu'on porte simplement à l'ébullition: les amyloses se dissolvent, l'amylopectine reste. Après chaque traitement on laisse déposer la liqueur pendant plusieurs jours, sous tampon de coton, jusqu'à ce qu'elle soit bien limpide ou, si elle reste opalescente, qu'une portion réchauffée avec son volume d'eau s'éclaircisse complètement: on décante alors à la pipette. Après le dernier épuisement, quand la liqueur ne se colore plus qu'à peine par l'iode, on rassemble le dépôt d'amylopectine dans un petit cristallisoir taré, on le déshydrate par l'alcool absolu, puis on le sèche, d'abord sur l'acide sulfurique, ensuite à 110° et on le pèse; de son poids on déduit, par différence, celui des amyloses dissoutes.

Les plus communs des amidons ainsi traités, ceux de blé, de maïs et de pommes de terre, ont été pris dans le commerce; les autres ont été préparés par moi-même. Ceux de pommes de reinette et de bananes ont été choisis comme étant en quelque sorte des produits de transition, qu'il m'a paru intéressant de comparer aux vrais amidons de réserve; on sait qu'ils disparaissent pendant la maturation du fruit, comme M. Lindet l'a fait voir pour les pommes à cidre. Voici les résultats obtenus :

Origine de l'amidon.	Amylopectine obtenue.	Amylopectine pour 100.	Amyloses pour 100.
Avoine	. o, 143	71,5	28,5
Bananes	. 0,159	79,5	20,5
Blé		$6_{7}, 5$	32,5
Châtaignes		67	33
Fèves de marais		72	28
Fèves (petites)	. 0,152	<del>7</del> 6	24
Haricots (Soissons)	. 0,151	$\frac{7}{7}5,5$	24,5
Lentilles	. 0,147	73,5	26,5
Maïs.,		70	30
Orge		73	27
Pois	. 0,157	$\frac{7}{7}8,5$	21,50
Pommes		76	24
Riz	. 0,137	68,5	31,5
Sarrasin		78,5	21,5
Seigle		78,5	21,5
Pommes de terre	, n	73 (par diff.)	27 (direct.)

L'amylopectine de la fécule n'a pu être dosée directement à cause de sa trop notable solubilité dans l'eau bouillante; on a obtenu son poids par différence, en évaporant un volume donné de la liqueur limpide provenant du premier traitement de la fécule. En prolongeant la chauffe à 100° pendant une demi-heure, j'ai vu sa proportion s'abaisser de 73 à 45,5 pour 100, puis à 42 pour 100 après 1 heure et à 35 pour 100 après 2 heures; elle finit même par se dissoudre complètement, ainsi que Guibourt l'avait déjà observé pour la fécule.

Il est possible de retrouver l'amylopectine dissoute dans ces dernières liqueurs, de même que dans toute solution neutre d'un amidon soluble quelconque que son mode de préparation n'aurait pas trop altéré, grâce à la propriété que j'ai reconnue à la cellulose de fixer l'amylose, à l'exclusion presque complète de l'amylopectine. Pour cela, après les avoir étendues à moins de 2 pour 1000, on en imbibe du papier à filtrer ou mieux du coton bien lavé; au bout d'une heure, et même moins, si le coton a été employé en quantité suffisante, on l'exprime. La nouvelle liqueur ne se colore plus en bleu par l'iode comme auparavant, mais bien en un violet qui tourne d'autant plus au rouge que l'amylose a été mieux enlevée; un excès d'eau la décolore, une nouvelle addition d'iode redonne du violet : c'est la réaction caractéristique de l'amylopectine dissoute, une solution limpide d'amylose pure ne donnant jamais avec l'iode qu'un bleu franc que l'eau ne fait qu'affaiblir sans le faire disparaître.

Le coton qui a été ainsi teint en amylose se colore en bleu par l'iode; il ne la cède pas à l'eau froide, seulement en partie à l'eau bouillante et en presque totalité à la soude à 5 pour 100; je ne connais pas de moyen plus simple ni plus sûr de démontrer, sans altération possible du produit initial, la présence de l'amylose et de l'amylopectine dans les différents amidons.

Remarquons enfin que, inversement, l'amylose devient un réactif de la cellulose, cette substance ne se colorant pas par l'iode à l'état pur.

BOTANIQUE. — Nouvelles observations sur l'embryogénie des Crucifères. Note de M. R. Sourges, présentée par M. Guignard.

Certaines parties du développement de l'embryon chez les Crucifères sont demeurées obscures ou tout à fait ignorées. Les recherches que j'ai entreprises, en prenant comme exemple les Lepidium sativum L., L. campestre R. Br., L. Draba L. et le Cochlearia officinalis L., me permettent d'apporter de nouvelles preuves en faveur d'opinions déjà anciennes, non universellement acceptées, et d'étendre nos connaissances sur certaines phases du développement qui n'ont jamais été décrites avec précision (¹).

Hanstein (2) a établi, au sujet du Capsella Bursa-pastoris Mœnch., qu'aux dépens de la première cellule embryonnaire se constituent quatre cellules quadrants séparées par deux cloisons rectangulaires, l'une méridienne, l'autre équatoriale. Vaudendries (3), tout dernièrement, chez le Draba verna L. et le Cardamine pratensis L., interprète de la même manière la formation des quadrants. Cependant Kny (4), en 1874, au sujet du Brassica Napus L., Westermaier (5) et Famintzin (6), en 1876 et 1879, au sujet du Capsella Bursa-pastoris, avaient nettement démontré que les cel-

<sup>(1)</sup> Les observations résumées dans cette Note seront publiées, avec figures à l'appui, dans un autre Recueil.

<sup>(2)</sup> J. Hanstein, Die Entwicklung des Keimes der Monokotylen und Dikotylen (Bot. Abhand., t. I, Bonn, 1870).

<sup>(3)</sup> R. VAUDENDRIES, Contribution à l'étude du développement chez les Crucifères (La Cellule, t. XXV, 1909).

<sup>(1)</sup> L. Kny, Wandtaf. für den natur. Unt., Taf. X, Berlin, 1874, p. 20-22 du texte.

<sup>(5)</sup> M. Westermaier, Die ersten Zelltheilungen im Embryo von Capsella Bursa-pastoris Mænch. (Flora, 1876, p. 49).

<sup>(6)</sup> A. Famintzin, Embryologische Studien (Mémoires Ac. imp. des Sr de Saint-Pétersbourg, 7º série, t. XXVI, nº 10, 1879).

lules quadrants se disposaient dans un plan horizontal et qu'elles étaient séparées par deux cloisons cruciales méridiennes. Les observations plus récentes de Riddle (¹) sur l'Alyssum macrocarpum et de Schaffner (²) sur le Capsella sont d'accord avec celles de ces derniers auteurs. J'ai également remarqué, chez les Lepidium et le Cochlearia officinalis, la disposition horizontale des quadrants et l'on doit considérer ce fait comme général dans la famille des Crucifères.

Le cloisonnement transversal des quadrants donne naissance aux octants et c'est à ce stade seulement qu'on peut distinguer, dans le corps embryonnaire, une partie cotylée et une partie hypocotylée.

Il est exact que le dermatogène se sépare dans l'intérieur des octants, dès la première division, par formation d'une paroi nettement parallèle à la périphérie. Ce mode de séparation de l'épiderme constitue l'une des caractéristiques les plus importantes de l'embryogénie des Crucifères.

Dans la partie hypocotylée, le périblème ne se différencie pas, comme le prétend Hanstein, par formation d'une seule paroi tangentielle dans l'intérieur de la cellule sous-épidermique. Cette différenciation se fait en deux temps: une première paroi verticale, normale à l'un des plans méridiens, sépare cette cellule en deux autres de forme et de dimensions dissemblables; dans la plus grande prend ensuite naissance une deuxième paroi verticale perpendiculaire à la précédente. En section transversale, la partie sous-épidermique de l'octant inférieur se trouve ainsi partagée en trois éléments: celui qui est voisin de l'axe représente le plérome, les deux autres le périblème.

La marche des cloisonnements dans la cellule intérieure de l'octant supérieur est comparable à celle que j'ai précédemment décrite dans l'octant supérieur tout entier du *Myosurus minimus* L. (3).

Deux cloisons verticales, rectangulaires l'une sur l'autre, y séparent, comme dans l'octant inférieur, trois cellules : une cellule voisine de l'axe superposée au plérome de la partie hypocotylée et deux cellules superposées aux éléments du périblème de la même partie. La cellule voisine de l'axe, en se cloisonnant transversalement, donne naissance à deux nouvelles cellules qui se segmentent selon des plans verticaux et engendrent ainsi chacune quatre éléments; la plus interne continue à se diviser

<sup>(1)</sup> L.-C. RIDDLE, The embryology of Alyssum (Bot. Gazet., t. XXVI, 1898).

<sup>(2)</sup> M. Schaffner, The embryology of the Shepherd's Purse (The Ohio Naturalist., t. VII, 1906).

<sup>(3)</sup> R. Sourges, Recherches sur l'embryogénie des Renonculacées (Bull. Soc. bot. de France, t. LVIII, 1911, p. 720).

comme la cellule dont il dérive. L'étude des cloisonnements cellulaires dans cette region, jusqu'au moment où les cotylédons atteignent une longueur à peu près égale à celle de l'axe qui les porte, n'a pas permis de constater le cloisonnement transversal des cellules circumaxiales comprises dans ces deux assises sous-épidermiques. On peut admettre, en se basant sur un ancien travail de Hanstein (1) démontrant la présence de deux assises d'initiales d'écorce chez le Cochlearia glastifolia L., que les deux tétrades circumaxiales fonctionnent comme initiales de l'écorce au point végétatif de la tige.

Les deux cellules, différenciées, dans l'octant supérieur, entre l'épiderme et l'élément voisin de l'axe, représentent, dans cet octant, les deux demi-octants qui se différencient dans l'embryon du Myosurus minimus. Ces deux cellules ont une même valeur histogénique et peuvent être considérées comme les centres de formation des cotylédons. Elles se divisent d'abord par des cloisons verticales rectangulaires, puis, dans certaines de leurs cellules-filles, se forment des parois transversales qui déterminent la formation des émergences cotylédonaires. La croissance des cotylédons se fait ensuite par différenciation de deux assises corticales qui ne prennent que des cloisons radiales et d'une région centrale où les cloisonnements se font dans toutes les directions.

Il est facile de voir que la déformation elliptique de la section transversale se produit par le développement prépondérant de deux groupes cellulaires issus de deux cellules représentant deux demi-octants opposés. Cela permet de comprendre pourquoi la commissure cotylédonaire apparaît généralement oblique sur l'un des premiers plans méridiens. Famintzin le premier a démontré, chez le Capsella, que le type de disposition le plus général des cotylédons était le type intermédiaire, tenant le milieu entre le type orthogonal et le type diagonal. Westermaier (2), chez le Sinapis arvensis L., a postérieurement établi la même démonstration.

Quant à l'hypophyse, son origine ne peut être déterminée avec précision, le suspenseur se cloisonnant transversalement un nombre indéterminé de fois. On peut néanmoins définir l'hypophyse: la cellule qui se divise par une cloison horizontale venant s'appuyer sur les parois latérales du dermatogène. Dans chacune des deux nouvelles cellules prennent naissance deux cloisons cruciales qui forment quatre éléments. Les quatre

<sup>(1)</sup> J. Hanstein, Die Scheitelzellgruppe im Vegetationspunkt der Phanerogamen (Festschrift d. Niederrhein Gesells. für Nat. u. Heilkunde, Bonn, 1868?).

<sup>(2)</sup> M. Westermaier, Ueber die ersten morphol. Differenzirungen am Phanerogamen-Keimling (C. R. 4° Congr. sc. int. Fribourg, 1898).

éléments supérieurs constituent les initiales de l'écorce, les quatre inférieurs se divisent encore une fois tangentiellement et engendrent les initiales de l'épiderme composé du sommet de la racine.

BOTANIQUE. — L'évolution et les affinités des Protistes du genre Dermocystidium. Note de M. Paul de Beauchamp, présentée par M. Mangin.

Pérez a fait connaître en 1907, décrit en détail en 1913 (Arch. de Zool. expérim., LII), sous le nom de Dermocystidium pusula, des kystes dermiques rencontrés chez des Tritons et remplis d'éléments cellulaires tous au même stade, renfermant une grosse inclusion de nature mal déterminée et un noyau périphérique; Moral en même temps (Arch. für mikrosk. Anat., LXXXI) faisait des observations concordantes. Tout récemment Léger ici même (Comptes rendus, 15 mars 1914) et Dunkerly (Zoolog. Anz., XLIV) décrivaient de semblables kystes, dont le second de ces auteurs ne fait même pas une espèce distincte, sur des branchies de Salmonides et faisaient connaître des stades jeunes d'individualisation et de multiplication des éléments. Le reste de l'évolution était parfaitement inconnu (tous les auteurs envisagent l'élément mûr comme une spore) et les affinités de l'organisme des plus imprécises.

Or j'ai rencontré à deux reprises, parmi des Molge palmata Schneid. recueillis à Fontainebleau, des individus qui, au bout de quelques semaines de captivité, ont présenté des kystes absolument identiques à ceux décrits par les auteurs précédents, mais dont les éléments évoluaient en zoosporanges qui mettaient en liberté des spores flagellées; cette constatation fait à peu près sûrement de notre organisme un Champignon du groupe des Chytridinées, dont beaucoup d'espèces très inférieures sont parasites de différents animaux.

Les éléments les plus jeunes se rencontrent dans la partie profonde du hyste, dont la membrane est semblable à celle des descriptions antérieures, tandis que les stades terminaux de la sporulation se trouvent dans la partie sous-épidermique et que la partie centrale est fréquemment occupée par des cellules en dégénérescence finissant par se résoudre en un magma amorphe piqué de débris chromatiques. Je n'ai point observé de stade franchement plasmodial comme en a décrit Léger; mais, à part l'individualisation plus grande, l'aspect est analogue à celui que figure Dunkerly : les éléments sont souvent fusiformes ( $8 \times 3^{\mu}$ ) et groupés par deux ou trois, et se multiplient par plasmotomie ne marchant pas exactement de pair avec la division des noyaux, punctiformes, car ils peuvent en présenter un ou plusieurs. Des apparences de gémination et de centrodesmose comme en a vues Dunkerly sont les seuls stades de

cette division qui puissent être mis en évidence. A ce moment les cellules présentent une membrane nette, s'effilant aux extrémités, bien mise en évidence par le lichtgrün, mais qui paraît de même nature que la substance interstitielle remplissant le kyste (1).

A partir de ce stade les éléments s'isolent, s'arrondissent et grossissent un peu; la membrane est plus difficile à mettre en évidence. Ils cessent de se diviser, mais la multiplication nucléaire, toujours par le même processus, y devient active (quoiqu'on en trouve encore d'uninucléés ayant cette forme), et les noyaux finissent par cribler le protoplasma; il se divise autour d'eux en autant de petites masses sphériques et l'élément se trouve transformé en un sporange ovoïde (13\mu \times 10\mu) entouré à nouveau d'une membrane très mince qui ne paraît pas présenter d'orifice préformé. L'écrasement met en liberté les spores, sphériques ou légèrement piriformes, qui nagent à l'aide d'un flagelle unique dont la longueur est égale à une dizaine de fois leur diamètre (2\mu, 5). Le noyau de la spore mûre a perdu l'aspect punctiforme qu'il devait à un karyosome très condensé; il est vésiculeux avec une chromatine plutôt périphérique. La dégénérescence dont nous avons dèjà parlé atteint les éléments au début de la multiplication nucléaire et se manifeste d'abord par une vacuolisation intense.

Comme on le voit, je n'ai observé aucune trace des inclusions si caractéristiques aux yeux des auteurs précédents. Il est pourtant tout à fait invraisemblable qu'il s'agisse d'un parasite différent du *Dermocystidium*, vu l'identité du kyste dans son ensemble, de sa paroi, de certains éléments jeunes et de la réaction de l'organisme (j'ai vu les stades terminaux, y compris les spores, fuser dans les tissus voisins par rupture du kyste et y être englobés par les phagocytes agglomérés, tout à fait comme l'a décrit Pérez).

Il semble plausible que le parasite puisse, suivant les circonstances, évoluer de deux façons: en éléments de propagation, constitués par les zoospores nageant dans l'eau, qui transmettraient l'infection d'un animal à un autre, sans doute directement par voie cutanée; en éléments de résistance, constitués par les cellules à inclusion, qui seraient éliminés en masse et resteraient inactifs dans le milieu jusqu'au jour où ils germeraient suivant un processus inconnu. La conjugaison entrevue par Léger avant leur formation confirme encore cette manière de voir.

<sup>(1)</sup> L'action successive de l'iode et de l'acide sulfurique ne fait apparaître nulle part la teinte bleue de la cellulose, qui manque fréquemment chez les Champignons inférieurs, mais communique à cette membrane et à cette substance interstitielle, par suite à tout le kyste, une teinte brun acajou. Elle n'apparaît pas par l'iode seul, mais tranche vivement sur la teinte jaune conservée par les protoplasmas. Cette teinte disparaît par la chaleur et réapparaît par refroidissement. Il semble donc se former dans ces conditions un corps voisin du glycogène ou des dextrines.

PHYSIOLOGIE. — Tables des croissances comparées des nourrissons élevés au sein et au biberon durant la première année de la vie. Note de MM. Vanior et Fliniaux, présentée par M. Armand Gautier.

Les progrès réalisés en ces derniers temps dans l'élevage artificiel des enfants nous permettent de mettre en doute l'opinion encore régnante que les enfants élevés au biberon sont généralement très en retard sur ceux qui reçoivent le sein. Il est vrai que ceux qui ne reçoivent au biberon que du lait de qualité défectueuse, non stérilisé, mouillé ou adultéré, hypoalimentés ou suralimentés, se développent mal; mais lorsqu'ils ont une ration convenable, bien soignés par leur mère ou par une éleveuse, avec les bons conseils des Gouttes de Lait, leur accroissement est régulier. Bien plus, il est possible, s'ils sont affaiblis et atrophiés, de les relever par l'emploi méthodique de laits surchauffés à 108°, homogénéisés ou hypersucrés à 10 pour 100.

Nous avons tenu, tout d'abord, à établir le poids moyen des enfants des deux sexes à la naissance à Paris. Ce poids, 3<sup>kg</sup>, 250, paraît trop élevé dans les Tables adoptées usuellement.

Dans le service du D<sup>r</sup> Demelin, à Saint-Louis, nous avons relevé les poids de 500 garçons et de 500 filles à la naissance. En prenant indistinctement tous les nouveaux-nés, nous avons obtenu:

Le poids moyen résultant des moyennes des médecins de l'Amérique du Nord est de 3<sup>kg</sup>, 100 (Hähmer).

Pour la taille, nous avons relevé les mensurations prises à l'Hospice des Enfants-Assistés de Paris, sur les nouveau-nés de 1 à 2 jours. Mais comme le nombre des débiles parmi les enfants abandonnés est très grand, nous avons cru ne devoir enregistrer la taille que des 500 garçons et des 500 filles dont le poids ne descendait pas au-dessous de 2<sup>kg</sup>, 500 et n'excédait pas 4<sup>kg</sup>.

Nos résultats sont les suivants :

Garçons	498 <sup>mm</sup>
Filles	493mm

Notre moyenne, 49<sup>cm</sup>, 5, pour la taille à la naissance est inférieure à la moyenne de 50<sup>cm</sup>, couramment admise.

C. R., 1914, 1° Semestre. (T. 158, Nº 19.)

Pour les Tables de croissance, nous avons utilisé les fiches des enfants élevés à la *Goutte de Lait* de Belleville et à l'Institut de Puériculture des Enfants-Assistés.

Les nombres usuellement admis pour la croissance des nourrissons sont les suivants :

•		Mois.										
•	1.	2.	3.	4.	õ.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
Poids en grammes.	4000	4700	535o	5950		7000			8200	8500	8750	8950
Taille en centimètres.	54	57	60	62	63	64	65	66	67	6.8	69 -	70

1º Allaitement au sein. — Nous avons réuni, en un an, les poids et les tailles de 300 garçons et de 267 filles (moyenne par mois: 25 garçons et 23 filles). Nos résultats dans les deux sexes pour les six premiers mois se rapprochent beaucoup de ceux actuellement admis.

Nous avons éliminé de notre statistique, dans les trois variétés d'allaitement, tous les enfants dont le retard de croissance était de plus de 3 mois inférieur au chiffre qu'ils auraient dû présenter normalement d'après la Table usuelle.

A partir de 6 mois, la taille, relevée par nous, dépasse notablement les moyennes admises: elle atteint 72<sup>cm</sup> à 12 mois pour les garçons, au lieu de 70<sup>cm</sup>; elle est de 71<sup>cm</sup>, 5 pour les filles.

Les poids moyens pour l'allaitement au sein sont respectivement à un an de 8<sup>kg</sup>, 950 pour les garçons et 8<sup>kg</sup>, 900 pour les filles.

2º Allaitement mixte. — L'allaitement mixte, au sein complété par le biberon, donne des résultats très satisfaisants. Chez les garçons, la taille, à partir du 6º mois, devient supérieure à la moyenne admise (64) et atteint 72<sup>cm</sup>, 3 à un an. Le poids s'élève aussi à partir du 8º mois et atteint à un an 9<sup>kg</sup>, 330.

Chez les filles, le poids s'élève au-dessus de la moyenne admise après 10 mois et atteint 9<sup>kg</sup>,175 à un an. La taille a déjà dépassé la moyenne à 6 mois et s'élève à 72<sup>cm</sup>, 2 à un an.

Les calculs pour l'allaitement mixte ont porté sur 240 garçons et 240 filles, soit une moyenne de 20 garçons et de 20 filles par mois.

3º Allaitement artificiel. — Le nombre des garçons mesurés et pesés a été de 500 et celui des filles de 400. Par mois : 41 garçons et 32 filles.

Le poids et la taille des enfants élevés au biberon sont légèrement inférieurs à ceux des enfants élevés au sein ou à l'allaitement mixte pendant la première année.

A 12 mois, le poids des garçons est de 8<sup>kg</sup>, 810 et celui des filles de 8<sup>kg</sup>, 780. La taille des garçons et celle des filles atteint 71<sup>cm</sup> à 12 mois.

Conclusions. — Contrairement aux idées encore admises, d'après les anciennes observations, il n'y a qu'une différence minime entre le poids et la taille des enfants élevés au sein ou au biberon, si l'on applique à ces derniers les perfectionnements modernes de l'allaitement artificiel, comme on le fait dans les Gouttes de Lait.

D'après nos observations, les Tables anciennes peuvent être conservées pour la taille jusqu'à 6 mois et pour le poids jusqu'à 10 mois. Les poids et les tailles relevés par nous dans les premiers mois sont inférieurs à la normale, car, à cet âge, on apporte les enfants en mauvais état et très retardés dans leur croissance. Mais, lorsque les bons soins les ont restaurés, on peut les voir regagner le terrain perdu.

A 12 mois, les moyennes de l'ensemble des cas observés par nous a été pour la taille des enfants des deux sexes de 71 cm, 7 au lieu de 70 cm et le poids a été de 9 kg au lieu de 8 kg, 950.

		Allaitement	au sein.				Allaiteme		Table de croissance générale		
	Garçons.		Filles.			Garg	ons.	Filles.		(garçons et filles).	
:	Poids.	Taille.	Poids.	Taille.	-	Poids.	Taille.	Poids.	Taille.	Poids.	Taille.
ı mois	3600 <sup>g</sup>	53. cm	$358o^{^{\mathrm{g}}}$	53 <sup>cm</sup>		3690 <sup>°</sup>	53,6	3500 g	53,2	<sup>2</sup> 3585	53 <sup>cm</sup>
2 mois	433o	57,3	4320	55,6		435o	55,9	4200	55,5	4275	56,2
3 mois	5o3o	59	4960	58		4925	58,7	4845	57,5	4863	58,2
4 mois	567 o	61,5	536o	60,5		5710.	61,5	5490	61	5557	60,9
5 mois	6180	63, 2	6140	62	-	645o	62,5	6000	62	6100	62,3
6 mois	6800	65,5	6720	64		6885	64,5	65o5	64	6600	64,2
7 mois	.7100	66	7050	65		7420	66,9	6910	66,2	7036	65,6
8 mois	7620	67	758o	66		7960	67,6	758o	6 <sub>7</sub> , ι	755o	66,5
g mois	8220	68,2	8000	68		8300	69,3	, 7995	68,2	7910	68
o mois	8600	70	8525	69,8		8980	70,5	8440	69,5	8415	69,3
II mois	, 88oo	70,7	8 <sub>7</sub> 50	70,5		9100	71,2	8970	70,9	8740	70,4
12 mois	8950	72	8900	71,5		933o	72,3	9175	72,2	9000	71,7

	Allaite	ment artij	<i>ficiel</i> (bil	oeron).	Table de croissance.				•
	Garçe		Filles.		Garçons. Filles.		les.		
	Poids.	Taille.	Poids.	Taille.	Poids.	Taille.	Poids.	Taille.	
ı mois	$3582^{g}$	52,8	$3560^{^{g}}$	52,7	3624 <sup>g</sup>	53, 1	3547 <sup>g</sup>	52,9	Poids et taille du nouveau-né.
2 mois	4290	56,6	4160	56,5	4324	56, 6	4227	55,8	
3 mois	4820	58,6	4600	57,6	4925	58, 7	4802	57, 7	Garçons. Poids. 31305
4 mois	5760	61,2	535o	60,5	5710	61,4	5400	60,5	Garçons. T.ille. 49cm,8
5 mois	6000	62,8	583o	61,5	6210	62,8	5990	61,8	( Coids. 30205
6 mois	63So	64	6300	63, 5	6682	64,7	6510	63,8	Filles) Taille. 49cm,3
7 mois	6940	65, 2	6800	64,5	7153	66	692 <b>0</b>	65, 2	,
8 mois	7370	66,5	7200	66	7650	67	7453	66	
g mois	7500	67,5	745o	67	8007	68, 3	7815	67,7	Garçons et filles réunis.
10 mois	8000	68,2	7945	68	8527	69,5	8 <b>3</b> o3	69,1	Poids moyen 3075g
11 mois	845o	69,5	8400	69,5	8783	70,4	8700	70,3	Taille moyenne 49cm,5
12 mois	0188	71	8 <del>7</del> 80	7 <sup>1</sup>	9030	71,8	8960	71,5	241110 1110 9 111

ICHTHYOLOGIE. — Sur l'influence exercée sur la migration de montée du Saumon (Salmo salar L.) par la proportion d'oxygène dissous dans l'eau des fleuves. Note de M. Louis Roule, présentée par M. Edm. Perrier.

J'ai signalé, dans une précédente Note (Comptes rendus, séance du 29 décembre 1913), que les Saumons qui effectuent leurs migrations de montée dans les fleuves côtiers de la Bretagne présentent, au sujet de leur sexualité, une condition uniforme, puisqu'ils sont en état d'élaboration génitale. Cette uniformité du milieu intérieur n'empêche point une diversité réelle de se montrer, toutefois, dans la migration elle-même, car certains cours d'eau sont fréquentés par ces Poissons, de préférence à d'autres qui ne le sont point, bien que les conditions topographiques des deux soient parfois peu dissemblables. Il faut donc imputer la cause immédiate de cette diversité au milieu extérieur, c'est-à-dire à l'eau courante elle-même. On doit incriminer, par suite, soit les substances minérales dissoutes, soit l'oxygène dissous, soit la température, qui différeraient d'un fleuve à l'autre, et rendraient compte du phénomène grâce à ces différences.

Il est difficile d'admettre, a priori, que les proportions dissemblables des substances normalement dissoutes puissent créer une opposition de cette sorte. Les Saumons, en effet, pénètrent également dans des fleuves qui,

provenant des diverses régions de notre pays, se jettent dans la Manche ou dans l'Océan, et dont les différences à cet égard n'empêchent point la migration de s'accomplir partout. La proportion de ces substances est, du reste, minime. La température exerce, par contre, une action dont je mentionnerai plus tard les particularités. Reste l'oxygène dissous, dont il convient de savoir si sa proportion varie, et si ces variations s'accordent ou non avec les degrés d'importance de la migration. J'ai entrepris cette étude en employant la méthode d'A. Lévy, et en pratiquant, pour éviter toute erreur, mes analyses sur place, de suite après le prélèvement à même dans la rivière avec la pipette. J'ai fait mes mesures successivement et en série, pendant une période météorologique uniforme ou peu variable, afin de réduire à leur minimum les différences de solubilité tenant à la température comme à la pression atmosphérique, et d'aboutir à des résultats permettant une comparaison précise. Je donne ici les principaux de ces derniers, obtenus pendant ma campagne d'études d'avril dernier sur les fleuves côtiers de la région méridionale de la Bretagne.

A. FLEUVES A GRAND DÉBIT DONT L'ESTUAIRE EST RELATIVEMENT ÉTROIT. — 1° La Leita. — Sur la limite de salure, au haut de l'estuaire :  $11^{\text{mg}}$ , 52 d'oxygène ( $8^{\text{cm}^3}$ , 05) par litre, pour une température t de  $15^{\circ}$ , 5 à  $16^{\circ}$  C. En amont de la limite de salure :  $12^{\text{mg}}$  à  $12^{\text{mg}}$ , 64 ( $8^{\text{cm}^3}$ , 39 à  $8^{\text{cm}^3}$ , 84) pour  $t=13^{\circ}$  à  $13^{\circ}$ , 5. Sur les rapides de l'Ellé (affluent principal de la Leita) :  $13^{\text{mg}}$ , 60 ( $9^{\text{cm}^3}$ , 51) pour  $t=14^{\circ}$ , 3. Dans les trois localités, la proportion d'oxygène dissous dépasse le taux de saturation.

2º La Vilaine. — Sur la limite de salure (en amont de la Roche-Bernard):  $8^{mg}$ , 96 d'oxygène ( $6^{cm^3}$ , 26) par litre pour  $t=17^{\circ}$ , 6. En amont de la limite de salure (en amont de Redon):  $9^{mg}$ , 28 ( $6^{cm^3}$ , 49) pour  $t=15^{\circ}$ , 4. Dans les deux localités, la proportion d'oxygène dissous se tient au-dessous du taux de saturation.

Or, la Leita et son affluent l'Ellé sont riches en Saumons et reçoivent une abondante montée. Par contre, la Visaine en est dépourvue en tout temps de manière complète; cependant, les circonstances topographiques n'y empêchent point la pénétration d'autres Poissons migrateurs, puisque les Aloses remontent en amont de Redon, et s'avancent même non loin de Rennes. Il y a donc parallélisme entre la proportion d'oxygène dissous et l'intensité de la migration du Saumon.

B. FLEUVES A DÉBIT RESTREINT ET A LARGES ESTUAIRES. — 1° L'Aven. — Sur la limite de salure :  $12^{mg}$ , 8 ( $8^{cm^3}$ , 95) d'oxygène dissous par litre pour une température t de  $12^{o}$ , 7. En amont de la limite de salure :  $13^{mg}$ , 12 ( $9^{cm^3}$ , 17) pour  $t=13^{o}$ , 8. L'eau du fleuve est donc sursaturée d'oxygène.

2º Le Loch ou Rivière d'Auray. — Sur la limite de salure :  $10^{mz}$ , 72 ( $7^{cm^2}$ , 49) pour  $t=16^{\circ}$ , 3. En amont de la limite de salure :  $11^{mg}$ , 04 ( $7^{cm^3}$ , 72) pour  $t=14^{\circ}$ , 7. L'eau du fleuve se trouve sur la limite moyenne du taux de saturation.

Or, de ces deux fleuves, l'Aven contient des Saumons, alors que ces Poissons ne pénètrent pas, ou pénètrent peu, dans l'estuaire de la rivière d'Auray. Ainsi, les conclusions de B s'accordent avec celles de A.

Il résulte de ces constatations que les Saumons, sur la côte bretonne méridionale, ne pénètrent par indifféremment dans tous les estuaires; et que, toutes autres conditions égales d'ailleurs, les estuaires favorisés appartiennent aux fleuves dont l'eau, tenant en dissolution la plus forte quantité d'oxygène, permet ainsi une respiration plus active. Ce fait corrobore l'hypothèse que j'ai émise (*Traité raisonné de la Pisciculture et des Pêches*, p. 550 et suiv.) sur le branchiotropisme considéré comme cause fondamentale de la migration de montée de ces Poissons, les autres circonstances de débit, de courant, de pureté, s'ajoutant à titre accessoire.

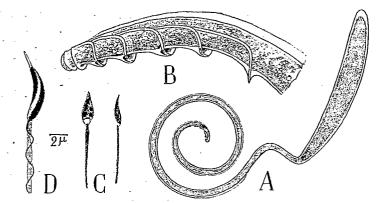
La confirmation de cette hypothèse posséderait une double portée. D'une part, elle aurait une valeur biologique, en précisant la sorte d'influence exercée sur les migrations par l'état variable du milieu extérieur, et en permettant de connaître, en ce qui concerne les Saumons, où se trouve le déterminisme d'un phénomène aussi remarquable. D'autre part, elle aurait une valeur économique, en indiquant les fleuves à utiliser ou à exclure quant aux travaux d'installation et d'entretien propres à faciliter le repeuplement. L'importance de ces premiers résultats est telle, que je me propose de poursuivre ces recherches en d'autres localités et à d'autres saisons, afin d'éliminer toutes les circonstances accessoires de débit ou de courant, et d'en arriver à une démonstration aussi complète que possible du phénomène.

**¬ZOOLOGIE.** — Sur l'existence de spermatophores chez quelques Opisthobranches. Note de MM. Rémy Perrier et Henri Fischer, présentée par M. Edmond Perrier.

Les recherches que nous poursuivons sur les organes palléaux des Bulléens nous ont amenés à porter notre attention sur l'appareil génital de ces Mollusques, dont diverses parties (poche copulatrice, masses génitales annexes) sont comprises dans la cavité palléale.

Nous avons constaté de la sorte, contrairement à ce qui a été décrit jusqu'ici chez les Tectibranches, la présence de spermatophores dans la poche copulatrice de divers spécimens appartenant à *Haminea hydatis* L., d'Europe, et à *H. arachis* Quoy et Gaimard, de l'océan Indien.

Dans cette dernière espèce, le canal de la poche copulatrice présente une disposition toute particulière, inexactement décrite par R. Bergh, comme une dépendance du canal déférent : le canal copulateur s'enroule, sur le plancher palléal, en une spirale décrivant deux tours complets, avant d'aboutir au vestibule génital. Les deux individus que nous avons examinés à ce point de vue contenaient l'un et l'autre plusieurs spermatophores. Ceux-ci, pouvant atteindre une longueur totale de 21<sup>mm</sup> (chez un individu dont la coquille mesurait 18<sup>mm</sup> de long), comprennent deux parties (fig. A): 1° une tête cylindrique, arrondie en avant, à surface parfaitement lisse, dont



A, spermatophore d'Haminea arachis; B, extrémité de la queue du même spermatophore fortement grossie; C, spermatozoïde d'Haminea arachis, vu de face et de profil; D, spermatozoïde d'Haminea hydatis.

la cavité intérieure est entièrement remplie par les spermatozoïdes; 2° une queue longue et effilée formant les  $\frac{3}{4}$  de la longueur totale et terminée en pointe mousse: au voisinage de la pointe (fig. B), elle porte d'un côté une série d'écailles très petites et de forme très définie, de l'autre une érête continue à bord tranchant et finement denticulé.

Le premier individu renfermait quatre pareils spermatophores, dont l'un étendait sa queue tout le long du conduit copulateur spiral, jusqu'à l'ombilic de celui-ci, la tête étant logée dans la poche copulatrice même; un second ne suivait le conduit spiral que sur un demi-tour; un troisième avait sa tête seule intacte dans la poche copulatrice, la queue étant entièrement diffluente; le dernier enfin était tout petit et à peu près vidé.

Le second individu, avec un gros spermatophore dont la queue était aussi en partie engagée dans le conduit spiral, en présentait un certain nombre d'autres, tout à fait petits (5<sup>mm</sup>,5 au lieu de 21<sup>mm</sup>), largement ouverts et complètement vidés. Il provenaient très certainement de copu-

lations antérieures et s'étaient vidés de leurs spermatozoïdes, suivant le processus décrit par Meisenheimer chez l'Escargot, les spermatozoïdes ainsi mis en liberté se rendant, par leur mouvement propre, dans la chambre de fécondation (vésicule séminale des auteurs). Mazzarelli a décrit pour les spermatozoïdes d'Aplysie une migration analogue.

Les spermatophores de *H. hydatis* ont une forme très comparable, avec des variantes qui seront étudiées ailleurs. L'un des individus observés nous a montré deux spermatophores jumeaux, unis suivant une grande longueur de leur queue, ce qui n'est manifestement qu'une disposition accidentelle (malformation ou coalescence).

Malgré des recherches multipliées, nous n'avons pu trouver de semblables formations dans aucun des autres types de Tectibranches étudiés, ni dans Scaphander notamment, ni même dans Bulla, pourtant si voisine de Haminea. Nous ne pouvons cependant affirmer de manière positive la non-existence de spermatophores dans ces deux genres; car il se pourrait que nous ayons eu affaire à des individus ayant copulé depuis longtemps, et ayant résorbé leurs spermatophores.

Mais il est à noter, d'une part, qu'aucun auteur n'a jamais signale de spermatophores, même chez les espèces communes de ces genres, qui ont

pourtant donné lieu à de très nombreuses recherches.

D'autre part, on sait que, chez les Pulmonés, et nous l'avons observé nous-même chez *Haminea*, la coque des spermatophores vidés reste longtemps dans la poche copulatrice; or nous n'avons trouvé aucun reste de cette nature ni chez *Scaphander*, ni chez *Bulla*.

Chez les Aplysies enfin, si minutieusement étudiées par Mazzarelli, cet auteur ne parle en aucune façon de spermatophores. Ces formations ne paraissent donc pas générales chez les Tectibranches, comme c'est d'ailleurs le cas, semble-t-il, chez les Pulmonés.

Si les spermatophores manquent réellement au genre Bulla, c'est une nouvelle différence générique à ajouter à celles qui ont été invoquées pour

en séparer les Haminea.

Celles-ci, au surplus, se distinguent encore par la forme même des spermatozoïdes contenues dans le spermatophore. Ils ont, en effet, une tête très courte, en lancette chez H. arachis (fig. C), en ergot chez H. hydatis (fig. D), différant par conséquent tout à fait de la forme linéaire et spiralée qu'on a, en général, décrite chez les Tectibranches. Dans H. hydatis, le spermatozoïde présente, en outre, une membrane spirale très nette sur une grande partie de la longueur du flagellum.

L'existence de spermatophores, que nous sommes les premiers, à notre connaissance, à décrire chez des Opisthobranches, est un nouveau caractère de rapprochement reliant ces Mollusques aux Pulmonés.

ZOOLOGIE. — Sur les Madréporaires recueillis par la seconde expédition antarctique française (1908-1910). Note de M. Ch. Gravier, présentée par M. Edmond Perrier.

La seconde expédition antarctique française (1908-1910), commandée par M. le D<sup>r</sup> J. Charcot, a rapporté de la région qu'elle a explorée, quatre espèces de Madréporaires recueillies par M. le D<sup>r</sup> J. Liouville. L'une d'elles, le Desmophyllum antarcticum Gravier, est nouvelle. Une seconde, le Flabellum Thouarsii Milne-Edwards et Haime, n'a pas été retrouvée depuis l'expédition de la Vénus (1836-1839), dirigée par le capitaine du Petit-Thouars, qui la découvrit aux îles Malouines ou Falkland, c'est-à-dire bien au nord de la zone parcourue par le Pourquoi-Pas? Une troisième, la Caryophyllia antarctica Marenzeller, a été récoltée en premier lieu par la Valdivia (Tiefsee-Expedition) à l'est de l'île Bouvet, dans les mers subantarctiques, par conséquent. Enfin, la quatrième forme est représentée par deux exemplaires en mauvais état de conservation, morts depuis longtemps lorsqu'ils furent dragués; elle appartient probablement au même genre Caryophyllia et est indéterminable spécifiquement.

Ces Madréporaires, dont les deux premières espèces ont été recueillies en excellent état avec leurs parties vivantes, ont un squelette mince et très fragile, qu'il est difficile de conserver intact. Les septes calcaires ne sont pas plans; leur surface est plus ou moins irrégulièrement ondulée et parfois sillonnée par des bourrelets et des crêtes. Le Desmophyllum antarcticum a été trouvé en deux points: 1° le long du chenal Peltier, près de l'ilot Gætschy, à la profondeur de 53<sup>m</sup>; 2° dans la baie Marguerite, à 176<sup>m</sup> de profondeur. Les trois autres espèces proviennent d'un dragage effectué plus au sud (latitude: 70° 10′ S; longitude: 78° 30′ W), en bordure de la banquise, sur un fond de vase sableuse, avec de nombreux cailloux, à la profondeur de 460<sup>m</sup>.

Dans les mêmes parages, la *Belgica* avait récolté préalablement : 1° un exemplaire jeune, non intact, indéterminable, appartenant au genre *Desmophyllum*, par 71° 18' latitude S et 88°02' longitude W; 2° quelques exemplaires brisés de *Caryophyllia antarctica* (que E. von Marenzeller ne

put déterminer que grâce aux matériaux de la Valdivia) en deux points assez distants l'un de l'autre; 3° un Hydrocoralliaire nouveau, l'Errina gracilis Marenzeller en quatre points situés entre les latitudes 71°14′ et 71°19′ S et entre les longitudes 87°37 et 89°14′ W. Parmi les exemplaires de cet Hydrocoralliaire, était une belle colonie mâle, trouvaille fort intéressante, car les autres espèces du même genre ne sont connues que par la colonie femelle.

L'expédition antarctique allemande (1901-1903) rapporta de la station du Gauss et du pied du mont Gauss trois espèces de Madréporaires, dont

une indéterminable:

Caryophyllia antarctica Marenzeller. Flabellum inconstans Marenzeller. Flabellum sp.?

Comme les autres expéditions antarctiques n'ont pas encore fait connaître les Madréporaires qu'elles ont ramenés des mers australes où elles ont séjourné, on ne connaît, en somme, que les espèces suivantes dans les eaux antarctiques proprement dites:

Desmophyllum sp.? (Belgica).
Desmophyllum antarcticum Gravier (Pourquoi-Pas?).
Flabellum inconstans Marenzeller (Gauss).
Flabellum Thouarsii Milne-Edwards et Haime (Pourquoi-Pas?).
Flabellum sp.? (Gauss).
Caryophyllia antarctica Marenzeller (Belgica, Gauss, Pourquoi-Pas?).
Caryophyllia sp.? (Pourquoi-Pas?).

Soit, en tout, sept espèces, dont trois indéterminées, appartenant aux trois genres Desmophyllum, Flabellum et Caryophyllia, de la famille des Turbinolides de H. Milne-Edwards et Haime. La Caryophyllia antarctica qui a été récoltée en trois points fort éloignés les uns des autres, à l'est de l'île Bouvet, dans l'Antarctique sud-américaine et au voisinage de la Terre de Guillaume II, est vraisemblablement circumpolaire. Si l'on ajoute à ces sept espèces purement antarctiques (jusqu'ici du moins) les espèces suivantes prises par le Challenger dans les eaux subantarctiques:

Caryophyllia clasus Scacchi; var. Smithi Duncan-Tom Bay. Patagonie, 175 brasses (Aux Açores la même variété a été draguée à 456 brasses de profondeur);

Desmophyllum ingens Moseley-Fjords de Patagonie. Cette espèce, dont les grands exemplaires ont jusqu'à 82mm de grand axe à l'ouverture du calice et 135mm de longueur, est à identifier, d'après Marenzeller, au Desmophyllum cristagalli Milne-

Edwards et Haime, qui vit dans nos mers européennes, où il ne présente jamais, tant s'en faut, de pareilles dimensions;

Desmophyllum eburneum Moseley-Middle Island, Patagonie; Flabellum patagonichum Moseley-Penguin Island, Patagonie; Leptopenus discus Moseley-Crozet Islands; 1600 brasses; Astrangia sp. Patagonie;

on constate que, à part les deux dernières espèces [et encore le Leptopenus discus ne peut être considéré, à proprement parler, comme une espèce subantarctique, puisqu'il a été dragué à 1600 brasses (2880<sup>m</sup>), près de Hog Island (dans le groupe des îles Crozet) et doit être plutôt regardé comme une forme d'eau profonde], les autres formes appartiennent aux mêmes genres que celles de l'Antarctique proprement dite.

La faune des Madréporaires de l'Antarctique est très pauvre, en genres et en espèces. Elle paraît l'être également en individus, car les diverses expéditions n'ont rapporté que quelques spécimens de chaque espèce. Il semble d'ailleurs peu probable que les autres expéditions enrichissent beaucoup nos connaissances sur ce sujet. Les basses températures des eaux des mers australes sont très défavorables à l'immense majorité des Madréporaires. On ne trouve, dans l'Antarctique, que des espèces semblables à celles qui existent dans les grandes profondeurs, à toutes les latitudes, et qui sont aptes à vivre à une température voisine de o° C. Ce sont toutes des formes solitaires, qui peuvent atteindre une grande taille, et qui fournissent d'ailleurs un fort contingent à la faune corallienne des abysses. De telles formes ne participent aucunement à l'édification des récifs coralliens; les espèces coloniales constituées par des milliers de polypes de taille très réduite, en général, ne prospèrent que dans les eaux tropicales de la surface, traversées par les radiations d'un soleil torride.

ZOOLOGIE APPLIQUÉE. — Observations et recherches expérimentales sur le cycle évolutif du puceron de la Betterave (Aphis evonymi Fb.). Note de MM. A. MALAQUIN et A. MOITIÉ, présentée par M. P. Marchal.

Le cycle évolutif de l'Aphis evonymi Fb., comme l'a établi le premier Mordwilko en 1897, comporte une existence sur une plante ligneuse, la plante principale (Fusain d'Europe = Evonymus europeus, quelquefois aussi la Viorne obier), et pendant l'été une migration sur un grand nombre de plantes herbacées, plantes intermédiaires. Le retour à la plante ligneuse

principale s'effectue dans le cours de l'automne. Pendant son existence sur les plantes intermédiaires, l'Aphis evonymi est une des espèces les plus polyphages du groupe des Aphides: c'est pendant cette période que cette espèce connue sous le nom de puceron noir de la Betterave s'attaque aux cultures betteravières: la connaissance exacte du cycle évolutif et de la biologie de cet insecte revêt une importance particulière, parce qu'elle permet d'envisager un moyen de lutte contre les invasions de nos cultures, comme nous l'avons signalé en 1912 (¹).

Dans une Note publiée dans ces Comptes rendus (2), M. Gaumont signale le dépôt d'œufs par les femelles sexuées de l'A. evonymi sur des Betteraves, de sorte que cette espèce pourrait, conclut l'auteur, accomplir son cycle sur un végétal herbacé. Or, nous-mêmes, nous avons fait une observation analogue à celle de M. Gaumont. Le 21 octobre 1913, nous avons constaté sur des Haricots grimpants un grand nombre de colonies d'Aphis evonymi, comprenant sexupares, mâles ailés, femelles aptères. Ces dernières

déposaient des œufs en grand nombre sur les tiges et les pétioles.

On conçoit l'intérêt que présentent ces observations au point de vue biologique et économique. Toutefois, avant de conclure que le cycle peut s'effectuer entièrement sur une plante herbacée, nous avons voulu poursuivre nos observations jusqu'au printemps de 1914. Pour que le cycle évolutif de l'A. evonymi ait lieu complètement sur une plante herbacée, il ne suffit pas que le dépôt des œufs s'y effectue, il faut de plus que les larves puissent éclore de ces œufs, et que les fondatrices qui en proviennent puissent y continuer leur existence au printemps suivant.

Nous dirons de suite que le dépôt des œufs sur des plantes herbacées est un fait exceptionnel, un accident. En effet, Mordwilko, qui a étudié pendant plusieurs années la biologie de l'A. evonymi, dit explicitement qu'il n'a jamais constaté le développement des femelles sexuées sur des plantes intermédiaires. Nous avons suivi des colonies d'A. evonymi sur Betteraves jusqu'à une époque très tardive (26 décembre) sans observer l'apparition des sexuées.

Dans les conditions naturelles, l'éclosion des œufs a lieu dans la première quinzaine de mars. Or, si les larves nées sur Fusain trouvent immédiatement à leur portée les jeunes pousses qui s'ouvrent sur l'arbuste, il n'en est pas de même de celles dont l'éclosion se ferait sur les tiges desséchées des plantes

<sup>(1)</sup> Bulletin de la Société des Agriculteurs du Nord, mai 1912.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 22 décembre 1913, p. 1092.

herbacées. A cette époque, la végétation de ces dernières n'est pas commencée, et les jeunes larves aptères peu mobiles, mal organisées pour de longs déplacements, trouveraient difficilement la nourriture indispensable à leur accroissement.

Nous avons enfin toujours constaté que l'infection des Betteraves ou des plantes intermédiaires se fait vers le 15 mai, 2 mois après l'éclosion des œufs, par des femelles ailées émigrantes et jamais par des fondatrices aptères, lesquelles naissent vers le 15 mars.

Malgré ces diverses raisons, il était important de vérifier si les œufs déposés sur les plantes herbacées intermédiaires peuvent continuer leur évolution et si les larves des fondatrices d'A. evonymi adaptées à un régime nutritif déterminé, les pousses de Fusain, peuvent s'accoutumer directement à piquer directement les plantes herbacées et à s'y nourrir. Pour répondre à ces questions, nous avons procédé par la méthode expérimentale.

Des tiges et feuilles de Haricot supportant des centaines d'œufs d'A. evonymi sont déposées dans des boîtes à éclosion : celles-ci ont été placées, pendant toute la durée de l'hiver 1913-1914, dans une pièce non chauffée : notons que ces conditions sont plus favorables que les conditions naturelles, puisque les tiges échappent aux intempéries ou à l'enfouissement. Au début de mars, les boîtes à éclosion sont placées dans une pièce chauffée à 18°, à côté d'autres boîtes témoins renfermant des rameaux de Fusain (Evonymus europeus) supportant des œufs de l'automne précédent.

Aucune éclosion d'A. evonymi ne s'est produite dans les œufs déposés sur Haricot: les éclosions sur Fusain se sont produites normalement. Nous ajouterons que d'autres insectes ont pu éclore dans la boîte renfermant les tiges et les feuilles de Haricot, entre autres des Allotria et des Encyrtus.

Les expériences suivantes ont eu pour but de placer immédiatement les larves sorties de l'œuf en présence des plantes herbacées:

<sup>1</sup>º Plusieurs rameaux de Fusain d'Europe supportant environ 80 œufs d'A. evonymi sont déposés au début de mars sur des feuilles de Betteraves cultivées en pots. Les larves éclosent pour ainsi dire sur les feuilles de la Betterave : aucune larve ne pique, toutes meurent ou disparaissent. Des larves témoins se développent normalement sur Fusain.

<sup>2</sup>º Un certain nombre de larves écloses sur Fusain, au total 71, dont 12 à l'éclosion même, les autres après la première, la deuxième et la troisième mue (il y a quatre mues en tout), sont déposées du 17 mars au 1er avril sur des feuilles de Betteraves. Quesques-unes piquent, mais cette nourriture ne leur convient pas, elles disparaissent ou meurent : une seule larve déposée avant la quatrième mue se nourrit et parvient à l'état adulte. Cette fondatrice dépose seulement 6 jeunes pucerons en 16 jours;

normalement, le nombre devrait être de 15 à 20. Ces jeunes ne restent pas groupés comme d'ordinaire : ils s'éloignent de la mère, meurent ou disparaissent. La fondatrice elle-même abandonne la plante nourricière.

3º Les fondatrices adultes provenant de Fusain et déposées sur Betteraves peuvent piquer et s'y nourrir. Le dépôt des jeunes pucerons est cependant ralenti. Quelques-uns de ces derniers vivent, mais le plus grand nombre ne se développe pas.

Il résulte de ces observations et de ces expériences :

1º Que les œufs d'Aphis evonymi Fb. pondus par les sexuées en automne sur Haricot (plante intermédiaire) n'ont pas éclos, tandis qu'ils éclosent normalement sur Fusain d'Europe (plante principale);

2º Que si l'on place expérimentalement les générations de larves issues de l'œuf sur des feuilles de Betteraves (plante intermédiaire), ces larves ne piquent ni ne se nourrissent sur cette plante. Il est permis de penser que, dans l'espèce migratrice qu'est l'A. evonymi, la génération issue de l'œuf fécondé est encore trop étroitement adaptée à la nourriture héréditaire de la plante principale : l'accoutumance à une nourriture différente (plantes intermédiaires) ne s'établit que dans les générations ultérieures.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Présence simultanée de l'urée et de l'uréase dans le même végétal. Note de M. R. Fosse, présentée par M. E. Roux.

On connaît depuis fort longtemps l'hydratation qu'éprouve l'urée, dans les milieux d'origine animale (Vauquelin 1824, Jaquemart), sous l'influence des microorganismes (Pasteur 1860, van Tieghem) ou de leurs sécrétions diastasiques (Musculus 1878, Miquel, Beijerinck, Leule, Yaksch, etc.).

Beaucoup plus récente est la découverte par Shibata (1) (1904) et Takeuchi (2) (1909) de l'uréase chez les végétaux.

L'Aspergillus niger (Shibata); diverses variétés de Soja (graine et plantule), les semences de haricot, d'avoine, de riz, de sarrazin, de melon (Takeuchi); les pousses de froment (Kiesel) (3); la graine de robinia

<sup>(1)</sup> Shibata, Hofmeister Beiträge, t. V, 1904, p. 384.

<sup>(2)</sup> Takeuchi, Application de l'uréase à la fabrication du sulfate d'ammoniac aux dépens de l'urée de l'urine (Chemisches Zentralbl., t. II, 1909, p. 635; Journal. coll. agric. Tokyo, t. I, 1, p. 14; Chemiker Zeitung, t. XXXV, p. 408; Chemisches Zentralbl., t. I, 1911, p. 1530).

<sup>(3)</sup> Kirsel, Chemisches Zentralbl., t. I, 1912, p. 358.

(Zemplen) ('); de ricin (Falk) (2); de sainfoin, de mélilot, de trèfle, de pin, de carotte, de chanvre, l'amande de l'Amygdalus communis (R. Fosse) possèdent la propriété d'hydrolyser l'urée en présence d'antiseptiques.

D'après Takeuchi, Armstrong et Horton (3), l'uréase du Soja hispida, douée d'un caractère sélectif très net, agit seulement sur l'urée et non sur d'autres substances, même lorsqu'elles possèdent une constitution très voisine de l'urée (urées mono et bisubstituées).

Il ne nous semble pas douteux que le rôle, jusqu'ici insoupçonné, de l'uréase dans les végétaux consiste précisément à transformer en ammoniac, éminemment assimilable, l'urée créée par la plante ou empruntée au milieu ambiant.

Si cette explication, qui se présente immédiatement à l'esprit, n'a pas encore été formulée, c'est qu'on ne connaissait guère, avant nos recherches, l'existence de l'urée dans les végétaux.

Les animaux ne sont pas, cependant, les seuls êtres vivants capables de produire l'urée, cette faculté appartient aussi à des plantes rudimentaires ou d'organisation élevée.

Nous avons, en effet, déjà établi que la carbamide, dont la présence dans le règne végétal n'était connue que chez quelques champignons (Bamberger et Landsiedl, Gaze, Goris et Mascré), peut être identifiée dans les individus qui suivent (4):

Moisissures développées aseptiquement sur milieu Raulin : Aspergillus niger, Penicillium glaucum.

Végétaux issus de la terre: endive, épinard, chicorée, laitue vireuse, carotte, pomme de terre, potiron, melon, choux-fleur, navet, petit pois (graine fraîche), haricot vert, pourpier.

Graines à l'état de repos : blé, maïs, petit pois.

Plantules cultivées sur l'eau de la ville: gazon, blé, seigle, orge, maïs, soleil, betterave, fève des marais, féverole, fève naine, trèsse incarnat, luzerne, petit pois, lentille, haricot à rames, gesse, potiron.

Plantule et plante adulte, cultivées aseptiquement par la méthode de M. Mazé: maïs.

D'après ce qui précède, l'Aspergillus et les pousses de blé contiendraient à la fois de l'urée et de l'uréase; les semences de haricot et de trèsse hydrolyseraient l'urée, corps inclus dans leur plantule.

<sup>(1)</sup> ZEMPLEN, Chemisches Zentralbl., t. II, 1912, p. 877.

<sup>(2)</sup> FALK, Ibid., t. I, 1913, p. 1527.

<sup>(3)</sup> Armstrong et Horton, Ibid., t. II, p. 1034.

<sup>(4)</sup> R. Fosse, Comptes rendus, t. 155, p. 851; t. 156, p. 263, 567, 1938.

Le même végétal peut-il être le siège des deux phénomènes inverses de formation et de destruction de l'urée?

Il est facile de démontrer qu'il en est ainsi par deux expériences exécutées sur le même individu, pris au même point de son développement.

VEGETAUX INFÉRIEURS. — 1. Formation et hydrolyse de l'urée par l'Aspergillus niger:

- a. La présence de l'urée a été, de nouveau, caractérisée deux fois, dans son suc d'expression, par la méthode déjà décrite.
- b. 15 de mycélium, de la même culture aseptique, contenant 65,6 pour 100 d'eau, hydrate en présence de chloroforme, 05,06 d'urée environ, après 6 heures de chauffage à 46°. L'urée n'est pas altérée par ce champignon préalablement porté à l'autoclave.

VEGETAUX SUPÉRIEURS. — 2. Formation et hydrolyse de l'urée par la plantule (1) du petit pois (prince Albert) âgée de 14 jours:

- a. L'urée dixanthylée a été isolée sans peine du suc d'expression, centrifugé et additionné de xanthyrol, provenant de cette plante, broyée avec de l'acide acétique.
- b. Le suc d'expression centrifugé (5<sup>cm3</sup>), du même lot de plantules, est additionné de son volume de liqueur d'urée à 1 pour 100 et de chloroforme (1<sup>cm3</sup>). Au bain d'eau, en vase clos à 44°, le mélange devient alcalin et l'on constate la disparition d'une quantité d'urée égale à 05,015 après 15<sup>h</sup>30<sup>m</sup> et à 05,039 après 39<sup>h</sup>30<sup>m</sup>. L'urée n'est nullement attaquée dans une expérience témoin semblable effectuée avec du suc bouilli.
- 3. Formation et hydrolyse de l'urée par la plantule (1) du Soja hispida, à grain jaune, âgée de 35 jours :
- a. Un poids de 150s de plante conduit à une quantité d'uréine largement suffisante, après recristallisation pour permettre de déterminer plusieurs fois sa fusion-décomposition.
- b. Le même végétal, broyé et mêlé à une solution d'urée en présence de chloroforme, lui communique une forte réaction alcaline, en moins d'une heure à 44°. Le
  mélange formé par cette plantule broyée (4°), une liqueur d'urée à 5 1000 (10°m²) et du
  chloroforme (1°m²) ne contenait plus qu'une trace indosable d'urée après 5 heures de
  chaussage à 44°. En répétant la même expérience avec la plante chaussée à l'autoclave,
  la mixture n'acquiert pas la moindre réaction alcaline et l'on retrouve la totalité de
  l'urée mise en réaction.

<sup>(1)</sup> Privée de ses feuilles cotylédonaires, cultivée sur l'eau de la ville, à la lumière, à la température ordinaire, en cristallisoir couvert d'une plaque de verre.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Synthèse biochimique de l'anisylglucoside β (p-métho-xybenzylglucoside β). Note de MM. Em. Bourquelot et Alex. Ludwig, présentée par M. Jungfleisch.

La facilité avec laquelle nous avons effectué la synthèse biochimique de l'o-méthoxybenzylglucoside  $\beta$  nous a engagés à essayer, par le même procédé, celle de son isomère, le p-méthoxybenzylglucoside  $\beta$  (anisylglucoside  $\beta$ ) CH<sup>3</sup>O<sub>4</sub>.C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>.CH<sup>2</sup>O.C<sup>6</sup>H<sup>11</sup>O<sub>4</sub>.

Pour préparer l'alcool anisique qui nous a servi dans ce travail, nous avons suivi le procédé de Cannizaro, c'est-à-dire que nous avons traité l'aldéhyde anisique par la potasse en solution dans l'alcool éthylique.

Le produit ainsi obtenu est cristallisé en aiguilles incolores, fusibles à  $+45^{\circ}$ . Exposé à l'air humide, il absorbe de l'eau et se liquéfie. Mais il ne peut en dissoudre que 4,28 pour 100, et la solution ne dissout que des traces de glucose. Par contre, il est très soluble dans l'acétone, et la solution acétonique peut à son tour dissoudre d'assez fortes proportions d'eau et de glucose. Il était donc tout indiqué d'essayer dans l'acétone la synthèse de l'anisylglucoside  $\beta$ .

Au lieu d'opérer dans un seul milieu acétonique, comme nous l'avons fait pour la synthèse de l'o-méthoxybenzylglucoside β, nous avons préféré effectuer une série d'opérations dans des milieux acétoniques renfermant des proportions croissantes de l'alcool à glucosidifier, ce qui n'avait encore été fait, avec l'émulsine, que pour l'alcool méthylique et l'alcool éthylique. Tous les essais ont été maintenus à la température du laboratoire et, pour chaque essai, on a employé o<sup>g</sup>, 30 d'émulsine.

Le Tableau suivant en réunit les principaux résultats :

Synthèse biochimique de l'anisylglucoside 3 dans l'acétone.

(Chaque solution renfermait, outre l'alcool anisique, dont le poids allait en croissant : eau, 155; glucose, 15 et acétone quantité suffisante pour faire 100<sup>cm3</sup>.) Rotation initiale pour  $l = 2 : 1^{\circ}4'$  à 1°6'.

Ra Alcool anisique pour 1000m³.	apport en poids de l'alcool à alcool + eau (en pour 100).	Rotation à l'arrèt de la réaction.	Glucose combiné pour 100cm³ à l'arrêt.
3.	16,66	÷58 <sup>′</sup>	o, 178
5	25	+56	0,202
10	40	· +5o	0,236
15	- <b>5</b> 0	+3o	0,248
C. R., 1914,	178		

P	apport en poids de l'alcool		
Alcool anisique pour 100cm³.	à alcool + eau (en pour 100).	Rotation à l'arrêt de la réaction.	Glucose combiné pour 100cm³ à l'arrêt.
20	57,14	+28	o, 260
25	62,50	+24	o,306
35	70	+ 6	$_{ m o}, 376$
45	75	± o	0,442
55	78,57	- 4	0,464
65	81,25	<u>-14</u>	0,532
75 (†)	88,23	—18	0,652

On voit que la proportion de glucose combiné au moment de l'arrêt croît avec la teneur en alcool anisique. En employant l'acétone comme dissolvant, on a donc obtenu ici aussi des résultats conformes à la loi générale.

Pour isoler le glucoside formé dans ces différents essais, on a mélangé toutes les liqueurs; on a filtré, distillé au bain-marie pour retirer l'acétone et agité le résidu liquide de la distillation, à 4 reprises, avec de l'eau, en employant chaque fois 150cm³ de ce véhicule.

La solution aqueuse, qui renfermait le glucoside, le glucose resté libre et des traces d'alcool anisique, a été agitée avec de l'éther qui a enlevé celui-ci. On a alors concentré sous pression réduite, jusqu'à 300cm³, agité de nouveau avec de l'éther, porté quelque temps à l'ébullition pour chasser l'éther retenu par la solution et laissé refroidir. Après refroidissement, on a ajouté 35 de levure haute.

La fermentation terminée, on a porté le mélange à l'ébullition en présence d'un peu de carbonate de chaux; puis, après filtration, on a distillé à sec sous pression réduite. On a repris le résidu à l'ébullition par 400cm³ d'éther acétique et concentré la solution éthéro-acétique jusqu'à 60cm³. Le liquide une fois refroidi, la cristallisation s'est faite rapidement. On a obtenu 25,50 de glucoside qu'on a purifié par une nouvelle cristallisation dans 20cm³ d'éther acétique bouillant, ce qui a fourni un peu plus de 25 de produit complètement pur.

Propriétés du p-méthoxybenzylglucoside β. — Le glucoside ainsi obtenu cristallise en longues aiguilles incolores. Il est inodore et possède une saveur légèrement amère, heaucoup moins amère que celle de l'ortho-dérivé. Il est soluble dans l'eau, moins soluble dans l'éther acétique que son isomère ortho. Chauffé lentement dans un tube ouvert, il commence à fondre vers 70°-80°, redevient solide vers 100° et fond de nouveau à 137°-138°. Ce double point de fusion tient à ce qu'il renferme de l'eau de cristallisation.

<sup>(1)</sup> Dans ce dernier essai, la solution renfermait 105 d'eau et une partie seulement du glucose était en solution au commencement de la réaction.

Le produit séché à l'air jusqu'à poids constant perd, en effet, à l'étuve à 100°, 8 pour 100 de son poids, ce qui correspond à un peu plus d'une molécule d'eau. Une fois complètement sec, il fond au bloc Maquenne à 137°-138°.

Son pouvoir rotatoire  $\alpha_n$  a été trouvé égal à  $-53^\circ, 33$  (produit anhydre) p = 0,2500; v = 25; l = 2;  $\alpha = -1^\circ 4'$ .

Il ne réduit pas la liqueur cupro-potassique. Il est hydrolysé : 1° par l'acide sulfurique étendu bouillant et 2° très rapidement par l'émulsine.

1º On a préparé une solution renfermant, pour 100cm³, oɛ,50 de glucoside et  $3\pi$  d'acide sulfurique qu'on a maintenu en tube scellé, pendant 3 heures, dans un bain-marie boùillant. La rotation du liquide avait passé de -32' à +17', ce qui correspond à une hydrolyse presque complète.

2º On a mélangé volumes égaux d'une solution de glucoside à 1º pour 100° $^{m3}$  et d'une macération aqueuse d'émulsine à 1º pour 100° $^{m3}$ , et abandonné le mélange à la température du laboratoire. En quatre heures, l'hydrolyse était presque complète. la rotation ayant passé de -32' à +18'.

Note de M. L. Lematte, présentée par M. L. Landouzy.

Le procédé de dosage des acides aminés dans l'urine que nous avons décrit (') n'est pas assez sensible pour être appliqué au sang; le faible volume de sang sur lequel, en clinique, on opère, exige une extrême précision.

Notre nouvelle méthode est basée sur les principes suivants :

- 1º L'acide phosphotungstique, en solution sulfurique, précipite tous les albuminoïdes et l'ammoniaque, mais ne touche pas aux acides aminés;
- 2º Si, à une solution de phosphotungstate de soude, on ajoute du chlorure de calcium, on précipité le composé tungstique à l'état de phosphotungstate de chaux insoluble;
- 3° La chaux en excès, précipitée par l'oxalate de potasse, laissera dans la solution les acides aminés qui seront dosés par la méthode au formol de Ronchèse.

Matériel. — a. Éprouvettes graduées en dixièmes de centimètre cube d'une contenance de 50<sup>cm³</sup> et bouchées à l'émeri.

<sup>(1)</sup> C. R. Société de Biologie, t. LXXIV, 8 février 1913, p. 280.

- b. Tubes à essais bouchés de 30cm3.
- c. Solution d'acide phosphotungstique pur à 30 pour 100 (Solution W).
- d. Solution de chlorure de calcium à 25 pour 100.
- e. Solution d'oxalate de potasse à 30 pour 100.
- f. Solution titrée de soude  $\frac{N}{100}$ .

Technique. — Prélever, par ponction veineuse ou par ventouse scarifiée, la plus grande quantité de sang possible qu'on introduit dans une éprouvette graduée et bouchée. Soit Acma le volume.

Ajouter le même volume de la solution W et  $\frac{A}{25}$  cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique pur.

Compléter le volume avec quantité suffisante d'eau pour faire 50cm³, Agiter vigoureusement pour avoir un précipité granuleux, laisser déposer 15 minutes et filtrer. Ajouter 10 gouttes d'une solution concentrée de phénolphtaleine et de la lessive de soude, goutte à goutte, jusqu'à réaction alcaline.

Précipiter l'excès d'acide phosphotungstique en ajoutant  $\left(\frac{A}{2,25}\right)$  cm³ de la solution de chlorure de calcium (d); laisser déposer une demi-heure et, sans filtrer, ajouter  $\frac{3}{5}$  de la solution d'oxalate de potasse (e). Laisser déposer 1 heure environ et lire exactement le volume occupé par le mélange; filtrer.

Mettre un porte-tubes devant une fenêtre très éclairée. Entre les montants de ce porte-tubes, placer une petite glace étamée dont on relèvera d'environ 30° le bord le plus éloigné de la fenêtre. Dans deux tubes à essais, introduire 10°m² du filtrat; saturer par de l'acide chlorhydrique  $\frac{N}{10}$  jusqu'à décoloration complète de la liqueur.

Introduire les tubes dans les trous du porte-tubes et les laisser glisser sur la glace jusqu'à ce qu'ils fassent avec celle-ci un angle de  $45^{\circ}$  environ. Neutraliser le contenu de chaque tube pour que l'addition de 2 gouttes d'une solution  $\frac{N}{100}$  de soude donne un virage rose-pâle-témoin, visible seulement quand on regarde le liquide en profondeur avec notre dispositif.

Formol sensible. — Préparer une solution aqueuse de formol à  $\frac{1}{2}$ , de telle façon que l'addition de  $2^{cm^3}$  de cette solution à  $10^{cm^3}$  d'eau distillée neutralisée et virée au rose-pâle-témoin ne modifie pas cette teinte observée avec notre dispositif. Additionner le contenu de l'un des deux tubes de  $1^{cm^3}$  de formol sensible et ajouter, goutte à goutte, la solution  $\frac{N}{100}$  de soude, de façon à retrouver la teinte rose identique à celle du tube témoin. Le chiffre  $V^{cm^3}$  de la solution  $\frac{N}{100}$  de soude ajoutée sera corrigé par le coefficient de Ronchèse (addition de  $0^{cm^3}$ , 1 par  $3^{cm^3}$  de soude ajoutée).

Calculer la quantité de sang correspondant au volume titré, en ayant soin de tenir compte des dilutions successives. La quantité d'azote aminé sera donnée par l'équation

Azote aminé = 
$$\frac{V}{3} \times 0.1 \times 0.000014$$
.

GÉOLOGIE. — Sur la tectonique des environs d'Infiesto, Arriondas et Rivadesella (Asturies). Note de M. Louis Mengaud, présentée par M. Pierre Termier.

En 1912, M. Léon Bertrand et moi avons publié ici même deux Notes ayant trait à la tectonique de la région cantabrique (¹). Plus récemment, don Ed. H. Pacheco a fait connaître l'existence d'un chevauchement du calcaire carbonifère sur le Trias et le Jurassique des environs de Rivadesella, accompagnant son texte d'une photographie très probante (²). Il m'a semblé utile de poursuivre à l'ouest de Llanes l'étude des accidents observés avec M. Léon Bertrand, et de voir quels rapports ils avaient avec celui que signale don Ed. Pacheco.

Sous le nom de série ou nappe I nous avons désigné des lambeaux de grès paléozoïques (grès de Cué-Pimiango, du Dévonien supérieur, d'après M. Ch. Barrois) qui forment la petite chaîne côtière de Pimiango, las Sierras planas de la Borbolla, Purón et Cué. Ces grès reposent tantôt sur le Nummulitique fossilifère, tantôt sur le Crétacé, tantôt sur le Dinantien avec interposition constante de couches mylonitisées. De Llanes à Rivadesella, sur 30km environ, la voie ferrée d'Oviedo parcourt la plaine côtière, peu accidentée, formée des mêmes calcaires dinantiens qui supportent la série I. Un nouveau fragment important de cette nappe se rencontre entre les stations de Posada et de Nueva: c'est la sierra de San Antolín. Dans la vallée du rio Bedón, le chemin de fer traverse une fenêtre tectonique qui permet de voir nettement la superposition des grès dévoniens au Dinantien sous-jacent.

Les environs immédiats de Rivadesella montrent les calcaires carbonifères, substratum de la nappe I, à leur tour en recouvrement sur des terrains plus récents.

On voit d'abord les calcaires dinantiens chevaucher une série de couches jurassiques; plus au sud apparaît la petite voûte de grès permotriasiques signalée par

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 155, p. 737 et 984.

<sup>(2)</sup> Ed. Hernandez Pacheco, Datos respecto á orogenia de Asturias (Bolet. de la Real Soc. esp. de Hist. nat., 1913, p. 143-147, 1 pl.).

don Ed. Pacheco (loc. cit.). Mais, en outre, on trouve une seconde voûte de grès permotriasiques un peu plus loin, près de l'entrée d'un tunnel, et une troisième, à l'est des précédentes, vers la halte de Camango. Enfin, on peut voir les schistes houillers se présenter en fenêtres et servir de substratum au Carbonifère inférieur.

Notre série II recouvre ici indifféremment du Houiller, du Permotrias et du Jurassique. Quant à la nappe I, on la retrouve avec un beau développement à l'ouest de Rivadesella, sur la route de Gijón.

On y voit les grès de Cué-Pimiango surmontant les couches très froissées des schistes houillers et des grès permotriasiques. Ils forment les hauteurs de la Casigosa et, prenant une direction Sud-Ouest, ils se continuent sur 15km à 16km de long par la sierra del Fito et arrivent à la vallée du rio Piloña. Leur prolongement naturel est la sierra del Pino, toujours formée des mêmes grès, qui domine au nord de près de 400m la bourgade d'Infiesto. Là, dans les tranchées de la voie ferrée, on voit un poudingue à gros éléments calcaires et ciment rougeâtre plonger doucement sous les grès paléozoïques. Il renferme des fragments de roches du Crétacé supérieur et des galets de calcaire à Alvéolines: c'est donc un poudingue tertiaire, équivalent probable du Bartonien de San Vicente de la Barquera.

Dans le massif du Puerto Sueve situé entre Infiesto et Rivadesella, au nord-ouest d'Arriondas, j'ai étudié les relations de la nappe I avec les terrains environnants. La série gréseuse de la sierra del Fito, montant à plus de 1000m d'altitude, repose, toujours avec intercalation d'une belle mylonite, sur des bancs froissés et écrasés de grès rouges et de poudingues permotriasiques particulièrement visibles au village de Cosiño. D'autres masses identiques apparaissent en arrière avec une allure synclinale laissant voir entre elles, en fenêtres, des bandes de terrains plus récents : Dinantien, Houiller, Crétacé. D'autre part, les grès et quartzites dévoniens de la sierra del Fito plongent sous la grande masse de calcaires dinantiens du Puerto Sueve dont l'aspect singulier avait déjà frappé Guillermo Schulz en 1858 (1). On voit en effet ces calcaires, avec griottes rouges à la base, atteindre 1232m d'altitude au Pico Pienzo, à 6km ou 7km de la mer, et dessiner un synclinal qui repose au nord-ouest sur les schistes houillers et au sud-est, tantôt sur les grès dévoniens, tantôt sur une étroite bande de schistes et poudingues houillers. Il n'est pas douteux que la masse calcaire du Puerto Sueve ne soit en recouvrement un peu en avant du front des grès de la nappe I; elle en est d'ailleurs la couverture normale, d'après M. Barrois, là où l'on observe une succession régulière.

En résumé, je suis amené aux conclusions suivantes :

Les calcaires carbonifères des environs de Llanes et Rivadesella, qui servent de *substratum* aux grès paléozoïques de la nappe I, sont eux-mêmes en recouvrement et doivent être considérés comme appartenant à une série inférieure, celle que, précédemment, nous avons nommé *nappe II*.

<sup>(1)</sup> Guillermo Schulz, Descripción geológica de Asturias. Madrid, 1858, p. 69.

La masse des grès dévoniens de Cué-Pimiango (nappe I) se retrouve très nettement à l'ouest de Llanes, souvent en synclinaux dans le calcaire dinantien, décrivant une courbe extérieure et concentrique au massif des Picos de Europa. Je l'ai suivie aux environs de Rivadesella, Arriondas, Infiesto et l'ai trouvée recouvrant indistinctement le Dinantien, le Houiller, le Permotrias et enfin un poudingue d'âge éocène supérieur : c'est donc bien, dans les Asturies, une nappe d'âge pyrénéen.

GÉOLOGIE. — Le Néocomien bathyal dans l'ouest de l'Algérie. Note de M. Dallon, présentée par M. Pierre Termier.

Les formations néocomiennes à faciès bathyal sont encore mal connues en Algérie. On y a rencontré en divers points des fossiles attribués à l'Hauterivien; M. Ficheur a cité (') quelques ammonites valanginiennes dont la présence avait été signalée par Péron au Bou Thaleb; enfin, le seul gisement berriasien décrit était celui de Lamoricière, dans la province d'Oran.

Entre les contreforts occidentaux du massif de l'Ouarsenis et le bassin de la Tafna, le Crétacé affleure en plusieurs lambeaux séparés par de larges placages de terrains tertiaires. En dressant la Carte géologique détaillée, j'ai reconnu, dans cette zone du synclinal tellien, l'existence de toute la série éocrétacée, à faunes successives de type bathyal, qu'on peut paralléliser avec celles récemment décrites par M. Blayac pour la province de Constantine (²); mais, dans le bassin de la Seybouse, les termes inférieurs de la formation sont inconnus.

Dans le Tell oranais, le Néocomien est au complet et très fossilifère; il repose directement sur le Trias, dont il présente souvent à la base les éléments remaniés (gypse et marnes bariolées).

Le Berriasien est représenté dans la vallée de l'Oued el Hammam, entre Perrégaux et Dublineau (massif des Beni Chougrane), par des calcaires roux associés à des grès et à des marnes à fossiles pyriteux; plus à l'est,

<sup>(1)</sup> E. FIGHEUR, Sur les terrains crétacés du massif du Bou Thaleb (Constantine) (Bull. Soc. géol. France, 3e série, t. XX).

<sup>(2)</sup> J. Blayag, Esquisse géologique du bassin de la Seybouse et de quelques régions voisines. (Bull. Serv. Carte géol. Algérie, 2° série, n° 6, 1912).

aux environs de Mendès (nord de Tiaret), ce sont des calcaires marneux gris et des marnes. La faune comprend :

Belemnites (Duvalia) latus Blainv., B. (Hibolites) sp.; Nautilus Malbosi Pict.; Phylloceras Calypso d'Orb., P. semisulcatum d'Orb.; Lytoceras Juilleti d'Orb., L. quadrisulcatum d'Orb.; Lissoceras Grasi d'Orb.; Hoplites (Acanthodiscus) Euthymi Pict., H. (Berriasella) Privasensis Pict., H. (Thurmannia) Boissteri Pict.; Holcostephanus sp.; Aptychus Malbosi Pict.; Pygope janitor Pict.; Cidaris alpina Cot., Collyrites, Metaporhinus, etc.

Le Valanginien proprement dit est plus puissant, essentiellement marneux, avec intercalation de lits gréseux ou de minces bancs calcaires; il offre en de nombreux points (haute vallée du Riou, vallée de la Mina, massif des Beni Chougrane), une riche faune d'ammonites ferrugineuses identique à celle qui caractérise le faciès bathyal de l'étage dans le sud-est de l'Espagne et le midi de la France:

Belemn. (Duvalia) latus Blainv., B. (Hibolites) Orbignyanus Blainv., B. (Pseudobelus) bipartitus Blainv.; Phylloceras semisulcatum d'Orb., P. Calypso d'Orb., P. serum Oppel. P. Thetys d'Orb.; Lytoceras Juilleti d'Orb., L. quadrisulcatum d'Orb.; Lissoceras Grasi d'Orb.; Hoplites (Neocomites) neocomiensis d'Orb.; H. (Kilianella) Roubaudi d'Orb., H. (Thurmannia) Thurmanni Pict.; Holcostephanus hispanicus Mall. et plusieurs autres espèces; Bochianites neocomiensis d'Orb.; Saynoceras verrucosum d'Orb.; Mortoniceras (Nicklésia) Gaudryi Nick. et autres espèces; Platylenticeras (Garnieria) Nicolasi d'Orb. et autres espèces; Aptychus Didayi Coq.; Lucina sculpta Phil., etc.

On ne peut faire aucune distinction tranchée entre les caractères lithologiques du Valanginien et ceux de l'Hauterivien qui le surmonte entre l'Oued Riou et la Mina; vers l'ouest, ce dernier étage est transgressif et repose directement sur le Trias au nord de Sidi-bel-Abbès. Les marnes à ammonites pyriteuses, avec bancs calcaires intercalés et minces lits gréseux offrent les mêmes Phylloceras et Lytoceras que les niveaux inférieurs; mais ces espèces à affinités jurassiques s'éteignent dans l'Hauterivien, ainsi que d'autres formes exclusivement néocomiennes:

Belemnites (Pseudobelus) bipartitus Blainv., Lissoceras Grasi d'Orb., Bochianites neocomiensis d'Orb. En revanche, d'assez nombreux céphalopodes apparaissent: Belemnites (Duvalia) dilatata Blainv., B. (Duvalia) polygonalis Duval Jouve, Hoplites (Leopoldia) Castellanensis d'Orb., H. (Neocomites) angulicostatus d'Orb., Holcodiscus intermedius d'Orb. (variété néocomienne); Holcostephanus (Astieria) Astieri d'Orb.; Saynella cf. Grossouvrei Nick.; Oppelia (Streblites) Sayni Paq.; O. (Streblites) Kiliani Paq.; Aptychus angulicostatus Pict. et Lor., etc.

Le Barrémien, qui surmonte les assises précédentes, présente un faciès bathyal aussi prononcé et se fait remarquer dès la base par sa richesse en ammonites pyriteuses des genres *Pulchellia* et *Holcodiscus*, qui permettent de le distinguer immédiatement du Néocomien; l'ensemble de sa faune ne diffère guère de celui qui caractérise l'étage dans le reste de l'Algérie.

Le Tell oranais offre donc un exemple remarquable d'une succession puissante et monotone de sédiments bathyaux, dans laquelle on peut reconnaître tous les niveaux classiques du Néocomien, grâce à leurs nombreux fossiles. On constate, au début de la période, la persistance d'un résidu de la faune tithonique, qui ne tarde pas à disparaître progressivement. La faune proprement néocomienne est particulièrement intéressante par l'évolution rapide des Hoplitidés et des Holcostéphanidés, la présence des premiers Mortoniceras, du genre Holcodiscus, etc. Ces faits concordent admirablement avec ceux qu'ont mis en lumière les beaux travaux de M. Kilian sur le Crétacé inférieur du midi de la France.

M. Ed. Jandrier adresse une Note intitulée: Considérations sur les poids atomiques des corps appartenant aux séries M<sup>2</sup>O, MO et M<sup>2</sup>O<sup>3</sup>.

La séance est levée à 16 heures trois quarts.

G. D.

#### BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

#### OUVRAGES RECUS DANS LA SÉANCE DU 11 MAI 1914.

Actes de la cinquième session de l'Association internationale des Académies, Saint-Pétersbourg, 1913. Saint-Pétersbourg, Imprimerie de l'Académie impériale des Sciences, 1914; 1 vol. in-4°.

Rapport sur les travaux du Bureau central de l'Association géodésique internationale en 1913 et programme des travaux pour l'Exercice de 1914. Leyde, E.-J. Brill, 1914; 1 fasc. in-4°.

Histoire physique, naturelle et politique de Madagascar, publiée par A. et G. Grandidier. Volume IV: Ethnographie de Madagascar, par Alfred Grandidier, Membre de l'Institut, et Guillaume Grandidier. Tome II: Les habitants de Madagascar; leur aspect physique, leurs caractères intellectuels et moraux. La vie sociale à Madagascar: la famille malgache. Paris, Imprimerie nationale, 1914; 1 vol. in-4°. (Présenté en hommage par M. Alfred Grandidier.)

Archives inédites de Aimé Bonpland. Tome I: Lettres inédites de Alexandre de Humboldt, avec Préface de Henri Cordier, de l'Institut. (Trabajos del Instituto de Botánica y Farmacología. Facultad de Ciencias medicas de Buenos-Aires; nº 31.) Buenos-Ayres, Jacobo Peuser, 1914; t vol. in-4°. Exemplaire n° 0023. (Présenté par le Prince Bonaparte.)

Détermination astronomique de la différence de longitude entre l'Observatoire de Copenhague et Buddinge, par le général O. Madsen. (Publikationer fra den Danske Gradmaaling; nouvelle série, fasc. 12.) Copenhague, 1914; 1 fasc. in-4°. (Présenté par M. Charles Lallemand.)

Totale Sonnenfinsternis 1905 August 30. Photographische Aufnahmen der Sonnenkorona ausgeführt in Souk-Ahras (Algerien), von R. Schorr, Direktor der Hamburger Sternwarte. Hamburg, 1912; 1 atlas in-f°. (Présenté par M. Darboux.)

Cétacés de l'Antarctique: Baleinoptères, Ziphiidés, Delphinidés, par le Dr Jacques Liouville. (Deuxième Expédition antarctique française, 1908-1910, commandée par le Dr Jean Charcot. Sciences naturelles: documents scientifiques.) Paris, Masson et Cie, 1913; 1 vol. in-4°. (Présenté par M. Edmond Perrier.)

JACQUES LIOUVILLE: Travaux divers, 1905-1914. Un Recueil factice in-4°, contenant une série de Notes imprimées.

Mission Gruvel sur la Côte occidentale d'Afrique (1905-1912). Poissons, par M. Jacques Pellegrin. (Extr. des Annales de l'Institut océanographique; t. VI, fasc. 4.) Paris, Masson et Cie, s. d.; 1 fasc. in-4°. (Présenté par M. E. Perrier.)

Voyage de Ch. Alluaud et R. Jeannel en Afrique orientale, 1911-1912 : résultats

scientifiques; fasc. 18-21. Paris, Albert Schulz, 25 mars-25 avril 1914; 4 fasc. in-8°. (Présenté par M. E. Perrier.)

Contribution à l'étude du bassin houiller du Gard, par M. J.-B. MARSAUT; texte et atlas. (Bull. des Comptes rendus mensuels de la Société de l'Industrie minérale; 5° série, t. V et supplément.) Saint-Étienne, 1914; 1 fasc. in-8° (article) et 1 atlas in-f°.

The silicates in chemistry and commerce, by W. and D. Asch. Londres, 1913; 1 vol. in-8°.

Memoirs of the University of California; Tome III: Business cycles, by Wesley Clair Mitchell. Berkeley, 1913; 1 vol. in-4°.

### ERRATA.

## (Séance du 27 avril 1914.)

Note de M. Deslandres, Sur la recherche expérimentale d'un champ électrique solaire:

Page 1140, ligne 24, au lieu de la raie souple primitive, lire la raie simple primitive.

Même page, note (1), au lieu de vol. XXIII, 1900, p. 315, lire vol. XXXVIII, 1913,

Page 1142, ligne 3, au lieu de y est plus large que les raies voisines, lire y est plus large que dans les régions voisines.

Même page, ligne 17, au lieu de Le spectre enregistreur, lire Le spectro-enregistreur.

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

# SÉANCE DU LUNDI 18 MAI 1914.

PRÉSIDENCE DE M. P. APPELL.

# MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

Au nom de M. Verschaffel, Directeur de l'Observatoire d'Abbadia, M. le Secrétaire perpétuel présente l'Ouvrage suivant :

Observatoire d'Abbadia. Catalogue de 13532 étoiles comprises entre  $+5^{\circ}$  15' et  $-3^{\circ}$  15' (zone photographique d'Alger), observées en 1906, 1907, 1908, 1909, 1910, 1911, 1912, réduites à 1900,0.

Les positions conclues sont le résultat de 63400 observations faites à l'Observatoire d'Abbadia. Le Catalogue a pour base les étoiles fondamentales de Newcomb. L'équation de grandeur a été ramenée à un seul observateur. La précision obtenue pour les positions des étoiles peut être indiquée par l'erreur probable qui affecte les positions. En moyenne, l'erreur probable qui affecte la coordonnée en ascension droite est inférieure à  $\pm$  0°, 015, et en déclinaison, inférieure à  $\pm$  0°, 018.

HYDROLOGIE. — Le fluor dans les eaux douces. Note de MM. Armand Gautier et P. Clausmann.

Nous avons établi que le fluor, à des doses très diverses et sous au moins deux formes distinctes, fait partie de tous nos organes où il contribue à fixer le phosphore (¹). Il s'introduit dans l'économie par l'alimentation et les eaux potables.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 158, p. 161 et suiv.

Sur la présence du fluor dans les eaux douces on ne sait rien, et fort peu de chose sur le fluor des eaux minérales.

La détermination de cet élément dans les eaux est cependant intéressante : non seulement elle peut nous renseigner sur le rôle que ces eaux sont aptes à jouer comme reconstituants des tissus, mais aussi et à un tout autre point de vue, elle nous permet de suivre la dispersion du fluor depuis son origine, dans les terrains éruptifs, jusque dans les diverses couches géologiques où les eaux peuvent soit le dissoudre, soit l'introduire.

Les rares essais de recherche ou de dosage du fluor dans les eaux douces ou minérales sont restés jusqu'ici insuffisants ou infidèles parce qu'il s'agit le plus souvent de déterminer 1<sup>mg</sup> à 2<sup>mg</sup>, ou moins, de fluor par litre. Nous avons établi que notre méthode permet de doscr avec certitude le dixième de milligramme, et moins encore si l'on suit exactement les règles indiquées (¹).

Nous rappelons que cette méthode est fondée, en principe, sur l'observation que, lorsque le fluor est, ou a été mis, en solution neutre ou légèrement alcaline en présence des sulfates, qu'on ajoute s'il en est besoin, le chlorure de baryum entraîne dans le précipité qui se forme la totalité du fluor dissous. Dans les eaux richement sulfatées, on doit remplacer l'entraînement barytique par une précipitation de phosphate ammoniaco-magnésien qui s'empare aussi de tout le fluor. Après évaporation complète de la liqueur, y compris son précipité, on lave le résidu à l'eau alcoolisée, et la partie insoluble est introduite dans un vase d'or spécial pouvant se clore hermétiquement. Dans ce vase, l'attaque par l'acide sulfurique concentré dégage l'acide fluorhydrique, généralement mélangé d'acide fluosilicique; ces vapeurs acides sont absorbées par de la potasse caustique humectée d'eau, contenue dans une cupule suspendue dans le vase d'or bien fermé. Le fluorure, mêlé de fluosilicate potassique, ainsi formé est ensuite dissous après ébullition, neutralisation, addition de sel ammoniac, enfin filtration pour séparer la silice provenant de la décomposition du fluosilicate. La solution du fluorure alcalin, cette fois exempte de tout autre acide, est additionnée de sulfate sodique et de chlorure de baryum. Le précipité de sulfate fluoré, bien lavé, est enfin introduit dans un creuset spécial de platine, pouvant se clore exactement, où on l'attaque, à chaud, par de l'acide sulfurique pur. L'acide fluorhydrique dégagé réagit dans le creuset même sur de la poudre de cristal mouillée d'eau placée dans une nacelle suspendue dans le creuset et refroidie. Le fluorure de plomb qui se forme est ensuite

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 154, p. 1469, 1670 et 1753.

enlevé au cristal grâce à une solution aqueuse de chlorate de potasse; dans cette liqueur on précipite enfin le plomb à l'état de sulfure colloïdal que l'on dose au colorimètre.

Nous avons établi que cette méthode est très exacte et qu'elle n'est pour ainsi dire pas limitée dans sa sensibilité (').

C'est ainsi qu'ont été exécutés les nombreux dosages de fluor dans les eaux de fleuve, de rivière et de source objets de ce Mémoire, et, comme on le verra plus tard, dans un grand nombre d'eaux minérales.

Toutes les eaux examinées: eaux de source ou de rivière, eaux minérales, eaux de mer, eaux volcaniques, etc., ont été recueillies directement par nous, ou nous ont été envoyées par des personnes en qui nous pouvons avoir pleine confiance. Aucune n'a été empruntée au commerce.

Lorsqu'elles contenaient du sable, ou qu'elles étaient troubles, ces eaux étaient au préalable soigneusement filtrées, au besoin sur biscuit de porcelaine (2).

### I: - EAUX DE FLEUVES ET DE RIVIÈRES.

Comme le fluor de ces eaux a généralement pour origine les terrains primitifs, métamorphiques ou éruptifs, et que le fluor d'abord dissous peut disparaître (nous l'avons établi par expérience directe) au contact du calcaire, nous indíquons ici sommairement, à propos de chaque fleuve ou rivière, la nature des terrains que traversent ces cours d'eau depuis leur source jusqu'au lieu de puisement.

Nous donnons aussi, en chaque cas, la date (3) et le lieu où l'eau a été recueillie, ainsi que le nom de la personne qui nous l'a envoyée. Les quantités de fluor sont toujours exprimées en milligrammes.

ALLIER. — Cette rivière sort de terrains à granulites, traverse des granites et gneiss, puis, sur un long parcours, des terrains de sédiment quaternaire, terrains toujours calcaires. — Eau recueillie le 25 juin 1911, au lieu dit *Paccage blanc*, en amont de Vichy (Allier). Envoi de M. le D<sup>r</sup> Linossier.

Fluor par litre: 0,020

<sup>(1)</sup> La sensibilité de la méthode est pour ainsi dire indéfinie pour les eaux, leur concentration à sec permettant de fixer sur le sulfate de baryum qu'on y précipite autant de fluor que l'on veut et la partie restant dissoute dans l'eau alcoolisée étant presque nulle et constante.

<sup>(2)</sup> Ces eaux ont été généralement expédiées dans des bouteilles de verre, quelquefois de gutta-percha. Nous nous sommes assurés que le séjour dans le verre ne modifie pas la quantité de fluor.

<sup>(3)</sup> L'eau de fleuve varie avec les saisons; l'eau des sources minérales peut varier après les séismes.

ARVE. — Petite rivière torrentueuse sortant des glaciers du Mont Blanc, recevant les eaux sauvages ayant traversé les granits, schistes, micaschistes et gneiss. Eau recueillie le 8 juillet 1911, par M. le professeur P. Guye, à 6km en amont du point où l'Arve se jette dans le Rhône, et avant les agglomérations de Genève.

Fluor par litre: 0,047 (1)

AUDE. — Ce fleuve côtier sort du massif granitique du Carlitte (Pyrénées-Orientales), parcourt ensuite le crétacé inférieur, l'éocène et le quaternaire. Recueillie par Gaston Gautier, le 2 juin 1911, en amont de Coursan (Aude).

• Fluor par litre: 0,102

CADI. — Affluent torrentueux de la Têt (Pyrénées-Orientales), il sort du massif à granits, micaschistes et gneiss du Canigou. Eau recueillie (après un parcours de 20<sup>km</sup> environ depuis son origine) à 650<sup>m</sup> d'altitude, entre Villefranche-de-Conflans et Le Vernet, le 15 juin 1911, par G. Gautier.

Fluor par litre: 0,480

GARONNE. — Cette eau (avec l'Ariège qu'elle reçoit avant Toulouse), sort des granits des Pyrénées et parcourt ensuite des terrains jurassique, liasique et quaternaire. Eau recueillie le 27 juin 1911 en plein fleuve, à 1km en amont de Toulouse (Haute-Garonne), par le professeur Alloy. (Quelques orages les jours précédents). Fluor par litre: 0,180

HÉRAULT. — Cette eau sort d'un massif jurassique, puis traverse les terrains quaternaires. Eau puisée près Agde (Hérault) par M. Cellier, pharmacien, en juin 1911. Fluor par litre: 0,045

ISÈRE. — Elle sort de terrains carbonifères ou schisteux à pyroxènes et granulites, puis parcourt le quaternaire. Eau puisée au milieu de la rivière, un peu en amont de Grenoble, par le professeur Recoura, le 21 juin 1911.

Fluor par litre: 0,116 (2)

LOIRE. — Elle parcourt des terrains jurassiques puis quaternaires. Eau prélevée au milieu du fleuve, à Saint-Georges, à 3<sup>km</sup> en aval de Tours (Indre-et-Loire) par le D<sup>r</sup> Bondouy, en juin 1911. Fluor par litre: 0,233

MARNE. — Cette rivière parcourt successivement le jurassique, le crétacé, l'éocène et l'oligocène. Eau recueillie au milieu de la rivière le 7 juin 1911, par M. P. Clausmann, entre Bry-sur-Marne et le Perreux, avant Paris; par beau temps.

Fluor par litre: 0,340

<sup>(1)</sup> Une prise de cette eau, du 10 juillet 1911, faite par M. P. Guye à 200<sup>m</sup> ou 300<sup>m</sup> en amont du confluent de l'Arve et du Rhône, mais en aval des égouts de Genève, nous a donné: fluor par litre o<sup>mg</sup>, 540.

On fera remarquer ici, pour tous les chiffres relatifs au fluor, que les troisièmes décimales sont arbitraires et résultent uniquement du calcul.

<sup>(2)</sup> L'Isère avant Grenoble reçoit sur 30km à 40km les eaux résiduaires de plusieurs papeteries.

OISE. — Cette rivière parcourt les terrains cambrien, dévonien, crétacé, éocène. Eau recueillie le 19 juin 1911 par M. P. Clausmann, en pleine rivière, à Mériel (Seine-et-Oise). (Il était tombé les jours d'avant d'assez fortes pluies.)

Fluor par litre: 0,148

RHIN. — Arrivé à Bâle, ce fleuve a parcouru des terrains à protogyne, les marnes irisées, le muschelkalk, le jurassique et le quaternaire. L'eau analysée avait été recueillie le 23 juin 1911 près le pont Saint-Jean à Bâle, après des orages, par le professeur H. Rupe. Fluor par litre: 0,149

RHONE. — Cette eau avait été puisée au bac Sainte-Claire, en amont de Lyon, bien au-dessus du confluent de la Saône. Le Rhône traverse d'abord les granits et les marnes irisées, puis le crétacé, le jurassique et le quaternaire. Envoyée par M. le professeur Guillemard le 3 juillet 1911.

Fluor par litre: 0,210

SAONE. — Elle traverse les marnes irisées, les grès bigarrés et le carbonifère avant Villefranche, où elle a été puisée, en amont du pont de France, le 3 juillet 1911, par le professeur Guillemard. Fluor par litre: 0,460

SEINE. — La Seine parcourt, depuis son origine, les terrains jurassique, crétacé et quaternaire, jusqu'à Paris. Elle a été puisée au milieu du fleuve, en amont de Juvisy, le 21 juillet 1911, par M. P. Clausmann.

Fluor par litre: 0,145

VILAINE. — Cette rivière traverse des terrains granulitiques et granitiques anciens, puis les gneiss et micaschistes du silurien, jusqu'à Rennes (Ille-et-Vilaine). L'eau examinée avait été puisée à 25<sup>km</sup> en amont de cette ville, un peu avant Châteaubourg, par le professeur Damany, juin 1911.

Fluor par litre: 0,600

### II. — EAUX DE GLACIERS ET DE SOURCES.

A. Eaux de glaciers. — Nous n'avons examiné de ces eaux que celles de l'Arve et du Cadi, qui recueillent principalement les eaux des torrents originaires des glaciers ou des neiges des Alpes ou des Pyrénées, mais qui se mélangent aussi aux eaux de ruissellement des pluies qui tombent sur les versants du mont Blanc et du Canigou.

On a parlé plus haut (p. 1392) de la teneur en fluor de ces deux eaux.

B. Eaux de lacs et de source. — L'étude, au point de vue du fluor, des eaux de rivière ou de fleuve, nous dispensait de nous étendre sur les eaux de lacs. Pour celles de sources d'eaux potables, nous nous sommes bornés à examiner deux cas seulement : celui où ces eaux sont originaires des ruis-

sellements des pluies sur les calcaires ou qui surgissent de terrains calcaires, et celui où ces sources jaillissent du terrain primitif, ou n'ont coulé que sur des sols granitiques, des gneiss, schistes, etc., à peu près dénués de tout calcaire.

- a. Eau du lac Léman. Recueillie le 8 juillet 1911, par M. le professeur Guye, en amont des jetées de la rade de Genève. Temps sec depuis 8 jours;  $t = 20^{\circ}$ . Fluor par litre: moins de 0,010
- b. Eau de Vanne. Ces eaux qui sortent du calcaire de Bourgogne, circulent à travers un très long aqueduc en maçonnerie de ciment avant d'être distribuées à Paris. Eau puisée par nous aux robinets de la ville, le 13 juin 1911. 

  Fluor par litre: 0, 127
- c. Eau d'Évian (Haute-Savoie). On peut placer ici l'eau d'Évian, excellente eau de table bicarbonatée calcique légère. On en reparlera à propos des eaux faiblement minéralisées (Source Cachat).

  Fluor par litre: 0,185
- d. Sources de terrains primities. Eaux de la Minette et de la Loisance distribuées à la ville de Rennes (Ille-et-Vilaine), recueillies à l'entrée des réservoirs de la ville par M. le professeur Damany, le 10 juillet 1911.

  Fluor par litre: 0,520

### De ces constatations il résulte que :

- 1º Aucune des eaux potables, par nous analysée, de source ou de rivière, ne contient au delà de ome, 600 de fluor par litre. Comme on le verra, quand il s'agit d'une eau minérale, froide ou chaude, cet élément dépasse assez généralement, et souvent beaucoup, le milligramme.
- 2º Les eaux de terrains calcaires (jurassique, crétacé, tertiaire, etc.) sont moins riches en fluor que celles fournies par les terrains primitifs (granits, granulites, schistes, gneiss, etc.). Comparez les eaux de la Vanne, de l'Hérault, du lac Léman, à celles des sources de la ville de Rennes, à celles de la Saône et de la Vilaine.
- 3º Les eaux qui sortent de terrains primitifs, riches en fluor à leur source, s'en appauvrissent d'autant plus qu'elles parcourent ensuite une plus grande étendue de terrains calcaires. (Cas de l'Allier, de l'Isère et de l'Aude, comparés aux eaux de Cadi, de la Saône et de la Vilaine).

Nous avons annoncé plus haut et nous établirons plus tard, que le carbo-

nate de chaux, surtout s'il est mélangé de phosphate (comme c'est le plus souvent le cas dans les terrains calcaires), enlève le fluor aux solutions même très étendues de fluorures solubles.

4° A Paris, les eaux potables ordinaires apportent, par jour, à chaque individu o<sup>mg</sup>, 12 environ de fluor ou o<sup>mg</sup>, 25 de fluorure de calcium : c'est le quart de ce qu'un homme perd par ses fèces et ses urines. L'exfoliation épidermique en dépense beaucoup plus. La majeure partie du fluor provient des aliments solides.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur une nouvelle classe de substances azotées : les cétisocétimines. Note de MM. Charles Moureu et Georges Mignonac.

Les cétimines R - C - R', que nous avons fait connaître dernièrement,

et pour lesquelles nous avons indiqué un mode d'obtention aussi simple qu'avantageux ('), sont les unes stables et les autres instables. Celles où le carbone du groupement fonctionnel — C — n'est lié à aucun atome de car-

bone porteur d'hydrogène, telle la diphénylcétimine C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>-C-C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>,

paraissent se conserver indéfiniment (2). Par contre, les cétimines où rat de carbone porteur d'hydrogène est directement rattaché au carbone

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 156, 16 juin 1913, p. 1080. — Depuis notre Communication, nous avons eu connaissance d'une étude de M. E.-M. Bellet (Thèse de Doctorat de l'Université de Nancy, 15 février 1913, p. 59), qui, en faisant agir le chlorure de cyanogène gazeux sur le bromure de paratolylmagnésium et traitant ensuite, avec précaution, le produit de la réaction par l'eau chlorhydrique, a obtenu un « produit halogéné », hydrolysable avec formation de p-p-diméthylbenzophénone, qu'il a considéré avec raison comme étant « vraisemblablement le chlorhydrate de l'imine répondant à la constitution R C = NH. II Cl ». Tout dernièrement (Comptes rendus, t. 158, 16 février 1914, p. 459), MM. V. Grignard et E.-M. Bellet ont confirmé que nos cétimines prenaient bien naissance dans les réactions du chlorure de cyanogène analogues à celle précédemment observée sur le bromure de paratolylmagnésium. Nous rappellerons, en outre, que MM. A.-E. Tchitchibabine et V.-I. Koriaguine (Journ. Soc. phys. chim. russe, t. LXV, p. 1823-1829), ont appliqué avec succès notre réaction, ainsi que notre mode opératoire, à la préparation de trois dinaphtylcétimines.

<sup>(2)</sup> A l'abri de l'humidité (qui les hydrolyserait lentement).

du groupement fonctionnel, telle la phényléthylcétimine

$$\begin{array}{c} \mathbf{C^6 \, H^5 - C - C H^2 - C H^3}, \\ \mathbf{NH} \end{array}$$

se colorent peu à peu en jaune de plus en plus intense, tandis que du gaz ammoniac est mis en liberté. Déjà très net dès la température ordinaire, le phénomène s'accélère notablement sous l'influence de la chaleur. Nous avons reconnu qu'il se forme, dans cette réaction, une substance particulière, qui résulte de la condensation de 2<sup>mol</sup> de cétimine, avec élimination de 1<sup>mol</sup> d'ammoniac. Exemple:

$$2 C^6 H^3 - C - CH^2 - CH^3$$
 =  $C^{18} H^{19} N + NH^3$ .

Les corps qui prennent ainsi naissance constituent une classe nouvelle de composés azotés. Nous proposons, pour les désigner, le nom de cétisocétimines, qui rappelle leur constitution telle qu'elle découle de nos recherches.

Dans la présente Note, nous préciserons la notion de cétisocétimine en étudiant un type simple de ces nouvelles substances : la cétisocétimine de la phényléthylcétimine.

Cétisocétimine de la phényléthylcétimine. — a. Préparation :

On chausse la phényléthylcétimine, au bain d'huile, vers 115°, dans un courant d'hydrogène pur et sec. Le gaz ammoniac est entraîné à mesure qu'il se produit; on le recueille dans de l'acide chlorhydrique. Au bout de 10 heures, la transformation de 125 de cétimine est en majeure partie accomplie, comme en témoigne la quantité d'ammoniac dégagée. On sépare aisément, par un seul fractionnement dans le vide, la cétimine qui a pu rester intacte de la cétisocétimine, grâce à l'écart notable des deux points d'ébullition.

b. Propriétés. — La cétisocétimine distille à 158°-158°, 5 sous 2<sup>mm</sup>, 5; à 171°-172° sous 6<sup>mm</sup>. C'est une huile jaune verdâtre, épaisse et très visqueuse, sensiblement inodore;  $D_{ii}^{00°,5} = 1,0272$ ;  $n_{ii}^{30°,5} = 1,5986$ . Le corps absorbe énergiquement le brome. Il subit, sous l'action de l'acide chlorhydrique étendu, déjà à froid et plus rapidement à chaud, un dédoublement caractéristique: il y a formation de 1<sup>mol</sup> d'ammoniac et de 2<sup>mol</sup> de phényléthylcètone:

$$C^{18}H^{19}N + 2H^2O = NH^3 + 2C^6H^5 - CO - CH^2 - CH^3$$
 (1).

<sup>(1)</sup> La même hydrolyse s'effectue aussi sous l'influence de l'eau pure, mais très lentement.

181

La réaction est d'une grande netteté.

Voici, à titre d'exemple, les détails d'une expérience: 15,866 de cétisocétimine ont été chauffés avec 40cm³ d'acide chlorhydrique au dixième, au bain-marie bouillant, pendant 2 heures; le mélange étant refroidi, on a extrait la cétone par agitation à l'éther, et, après décantation et dessiccation de la liqueur éthérée et finalement évaporation de l'éther, on a obtenu un résidu, constitué par la cétone pure, qui pesait 15,936, alors que le poids théorique était 15,99; d'autre part, la liqueur chlorhydrique, évaporée à siccité, a donné un résidu (chlorure d'ammonium) de 05,206, la quantité théorique étant 05,199.

c. Constitution. — 1. On voit par là que le dédoublement hydrolytique du produit en 1<sup>mol</sup> d'ammoniac et 2<sup>mol</sup> de cétone s'effectue quantitativement. Partant de cette donnée, quelle peut être sa constitution chimique?

Les deux formules suivantes permettent de se rendre aisément compte de la réaction d'hydrolyse :

$$C^{6}H^{5}-C=CH-CH^{3}$$
 $C^{6}H^{5}-C=CH^{2}-CH^{3}$ 
 $NH$ 
 $N$ 
 $C^{6}H^{5}-C=CH-CH^{3}$ 
 $C^{6}H^{5}-C=CH-CH^{3}$ 
 $C^{6}H^{5}-C=CH-CH^{3}$ 

Avec le schéma (I), on aurait, successivement :

$$C^{6}H^{5}-C=CH-CH^{3}$$

$$NH + H^{2}O = C^{6}H^{5}-C(OH)=CH-CH^{3}$$

$$C^{5}H^{5}-C=CH-CH^{3} (soit C^{6}H^{5}-CO-CH^{2}-CH^{3})$$

$$NH^{2} + C^{6}H^{5}-C=CH-CH^{3}+NH^{3}$$

$$NH^{2}$$

(2) 
$$C^6H^5 - C = CH - CH^3 + H^2O = C^6H^5 - C(OH) = CH - CH^3 + NH^3$$
  
(soit  $C^6H^5 - CO - CH^2 - CH^3$ );

et, avec le schéma (II):

(2) 
$$C^6H^5 - C = CH - CH^3 + H^2O = C^6H^5 - C(OH) = CH - CH^3 + NH^3$$
  
(soit  $C^6H^5 - CO - CH^2 - CH^3$ ).

C. R., 1914, 1° Semestre. (T. 158, N° 20.)

Quant au mécanisme de la formation de la molécule de cétisocétimine, on le concevrait aisément, dans les deux cas, en admettant que la cétimine génératrice peut exister sous deux formes tautomériques :

$$C^6H^5-C-CH^2-CH^3$$
  $C^6H^5-C=CH-CH^3$   $NH^2$  Cétimine vraie (1). Isocétimine.

Dans l'hypothèse de la formule (1), il y aurait élimination d'ammoniac entre 2<sup>mol</sup> d'isocétimine:

$$C^{6}H^{5} - C = CH - CH^{3}$$

$$NH^{2}$$

$$NH^{2}$$

$$NH^{2}$$

$$C^{6}H^{5} - C = CH - CH^{3}$$

$$C^{6}H^{5} - C = CH - CH^{3}$$

$$C^{6}H^{5} - C = CH - CH^{3}$$

Avec la formule (II), l'élimination d'ammoniac se ferait entre 1<sup>mol</sup> de cétimine vraie et 1<sup>mol</sup> d'isocétimine :

$$C^{6}H^{5}-C-CH^{2}-CH^{3}$$

$$NH$$

$$NH^{2}$$

$$C^{5}H^{5}-C=CH-CH^{3}$$

$$C^{6}H^{5}-C=CH-CH^{3}$$

$$C^{6}H^{5}-C=CH-CH^{3}$$

Ainsi, dans les deux cas, l'hydrolyse de la cétisocétimine, ainsi que sa formation (2), se comprennent sans difficulté.

La cétimine vraie se tautomérise ensuite en isocétimine.

(2) Cette formation par condensation rappelle celle qu'on observe en réduisant, par la méthode catalytique au nickel, les nitriles (Sabatier et Senderens, Comptes rendus, t. 140, 1905, p. 482) et les oximes (Mailhe, Comptes rendus, t. 140, 1905, p. 1691 et t. 141, 1905, p. 113). L'amine primaire est toujours accompagnée d'une forte proportion d'amine secondaire et même de petites doses d'amine tertiaire, qui ont

<sup>(1)</sup> Il est naturel d'admettre que le corps initial est la cétimine vraie et non l'isocétimine, attendu que la forme cétimine vraie  $\begin{pmatrix} -C & - \\ NH \end{pmatrix}$  est la seule possible dans le cas des cétimines où l'atome de carbone du groupement fonctionnel n'est lié à aucun atome de carbone porteur d'hydrogène, comme dans la diphénylcétimine  $C^6H^3-C-C^6H^3$ .

Laquelle des deux formules convient à notre produit? On voit qu'il s'agit, en définitive, de savoir si de l'hydrogène est fixé à l'azote de la molécule. Étant donnée l'évidente fragilité, dans l'un et l'autre cas, de la partie de la molécule qui comprend l'azote et son voisinage immédiat, nous ne pouvions songer à utiliser les réactifs usuels : chlorures d'acides, acide azoteux, etc., qui ne l'eussent sans doute pas respectée. Nous avons réussi à trancher la question par l'emploi du réactif de Grignard.

Louis Meunier (¹) a montré que l'aniline C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>NH<sup>2</sup> et la méthylaniline C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>NHCH<sup>3</sup> fournissent, quand on les traite par l'iodure d'éthylmagnésium C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>MgI, un dégagement régulier de gaz éthane C<sup>2</sup>H<sup>6</sup>, par substitution, dans les groupements — NH<sup>2</sup> et — NH, du résidu MgI à l'hydrogène (lequel se porte sur C<sup>2</sup>H<sup>5</sup> en donnant C<sup>2</sup>H<sup>6</sup>), et qu'au contraire la diméthylaniline C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>.N(CH<sup>3</sup>)<sup>2</sup>, dans les mêmes conditions, ne donne lieu à aucun dégagement de gaz.

Nous avons reconnu, en expérimentant sur un grand nombre d'amines (²), qu'il y avait là le principe d'une excellente méthode pour reconnaître, dans les composés azotés, la présence ou l'absence d'hydrogène à l'azote. Or, en traitant notre cétisocétimine par le bromure d'éthylmagnésium C²H³MgBr, nous n'avons constaté aucun dégagement gazeux (tandis que la cétimine génératrice, elle, dégage, sous l'action du même réactif, une molécule d'éthane par molécule traitée). La cétisocétimine ne porte donc pas d'hydrogène à l'azote, et il en résulte que c'est le schéma (II) qui représente sa véritable constitution (³).

# · 2. Le groupement fonctionnel est ainsi :

pris naissance aux dépens de l'amine primaire et avec élimination d'ammoniac; exemples:

$${}_{2}C^{2}H^{5}NH^{2} = (C^{2}H^{5})^{2}NH + NH^{3},$$
  
 $(C^{2}H^{5})^{2}NH + C^{2}H^{5}NH^{2} = (C^{2}H^{5})^{3}N + NH^{3}.$ 

(1) Comptes rendus, t. 136, 1903, p. 759.

(2) Ce travail fera de notre part l'objet d'une prochaine communication.

<sup>(3)</sup> Les mécanismes correspondants, pour le mode de formation et pour l'hydrolyse, ont été exposés plus haut.

On voit qu'il renferme à la fois le résidu de groupement cétimine vraie (III) et celui de groupement isocétimine (IV):

(III) 
$$-C -$$
 $N$ 
 $-C =$ 
 $N$ 
 $-C =$ 

et cela justifie la dénomination cétisocétimine que nous avons choisie.

La cétisocétimine qui dérive de la phényléthylcétimine prendra ainsi le nom de diphényléthyléthylidène-cétisocétimine

$$C_{e} H_{2} - C = CH - CH_{3}$$
 $C_{e} H_{2} - C = CH - CH_{3}$ 

Diphényléthylidène-cétisocétimine.

On remarquera que le groupement fonctionnel cétisocétimine n'est autre que celui de la pyridine, lequel, sous la forme annulaire, s'écrit

La pyridine serait donc une cétisocétimine; et si, cependant, elle est très stable, à la différence des cétisocétimines que nous avons préparées, c'est, sans doute, parce que le groupement fonctionnel fait ici partie constitutive d'un noyau cyclique (¹).

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — Sur la mobilité de la potasse dans les tissus végétaux. Note de MM. L. MAQUENNE et E. DEMOUSSY.

Lorsqu'un composé minéral, dissous dans l'eau d'alimentation, pénètre dans les tissus d'une plante, il s'y partage ordinairement en deux parties,

par exemple, n'est autre, quand il fait partie d'un noyau cyclique, que celui des phénols. De même, le groupement — C =, qui, dans les chaînes ouvertes, est aisément

hydrolysable avec élimination d'ammoniac, résiste aux agents d'hydrolyse en noyau cyclique, où il constitue le groupement des anilines, qui sont ainsi des isocétimines.

<sup>(1)</sup> On sait, en effet, que certains groupements fonctionnels, instables en chaîne ouverte, sont stables en chaîne fermée. Le groupement instable des énols — C =,

l'une qui reste inaltérée ou garde une forme comparable à son état initial, l'autre qui entre en combinaison avec les principes élaborés, formant ainsi une série de complexes dans lesquels l'élément minéral se trouve plus ou moins dissimulé: c'est le cas bien connu du fer, d'une partie de l'acide phosphorique, de l'iode, etc.

Nous avons pensé qu'on pourrait peut-être différencier ces deux ordres de principes mieux que par un simple épuisement à l'eau en profitant de ce que les uns, de nature saline, sont nécessairement hydrolysables ou ionisables, tandis que les autres ne le sont pas ou ne le sont que difficilement, et c'est en vue d'établir cette distinction que nous avons soumis un certain nombre de plantes à l'action du courant électrique; la plus ou moins grande vitesse de déplacement de la matière minérale observée sous cette influence pouvant d'ailleurs donner une indication sur celle du transport qui s'effectue normalement par diffusion dans les tissus végétaux.

Les expériences ont porté, soit sur des feuilles isolées (rhubarbe, iris), soit sur des rameaux feuillus pesant de 50° à 100°. Dans ce dernier cas le meilleur dispositif consiste à introduire le rameau dans une cloche à douille renversée et à l'y fixer par l'intermédiaire d'un bouchon fendu, garni de cire molle. On remplit la cloche d'eau distillée, on fait plonger l'extrémité inférieure de la tige dans un petit vase également rempli d'eau distillée et, au moyen de conducteurs en platine immergés dans les deux masses liquides, on fait passer le courant. Il faut opérer sous une tension de 40 à 110 volts, suivant la résistance du circuit, et avec une intensité voisine de 2 ou 3 milliampères par centimètre carré de section de tige ou de pétiole.

Il est nécessaire, enfin, de faire passer un courant d'air continu dans l'eau où plongent les feuilles, pour assurer leur libre respiration et éviter leur envahissement par les organismes anaérobies qui, autrement, ne manqueraient pas de se développer dans un pareil milieu.

Dans ces circonstances il ne se produit aucune altération visible du parenchyme et nous avons pu maintenir ainsi en expérience pendant plusieurs jours, sans les noircir, des feuilles d'Aucuba qui sont pourtant, comme on le sait, extrêmement sensibles à tous les traumatismes.

Déjà au bout d'une journée l'eau qui baigne les feuilles et celle où plonge la tige présentent une réaction sensible au papier de tournesol: alcaline vers la cathode, acide à l'anode; après 2 à 4 jours, temps qu'il n'est pas prudent de dépasser si l'on tient à conserver les tissus intacts, on évapore les solutions et on les soumet à l'analyse. Nous ne nous occuperons ici que de la liqueur recueillie à l'électrode négative, c'est-à-dire de celle qui contient tous les éléments métalliques mobiles de la plante.

Le produit de l'évaporation à sec du liquide renferme toujours une petite quantité de matières organiques qu'il faut d'abord détruire par incinération: celle-ci est ordinairement assez pénible et laisse toujours un résidu légèrement charbonneux. Ce résidu, à peu près entièrement soluble dans l'eau, est constitué par un mélange de carbonates alcalins avec une proportion variable, mais toujours faible et quelquefois presque nulle, de carbonates de calcium et de magnésium; il ne contient pas de fer ni aucun autre élément susceptible de modifier sa couleur, qui est toujours parfaitement blanche, quand on en a séparé les particules charbonneuses.

Devant ce premier résultat qualitatif nous nous sommes bornés à y doser le potassium : c'est, en effet, l'élément qui, en pareille circonstance, présente le plus grand intérêt et c'était d'ailleurs, dans les conditions expérimentales qui viennent d'être exposées, le seul qui, en raison de son abondance relative, pouvait être déterminé quantitativement.

Les poids de carbonate de potassium indiqués ci-après ont été déduits par le calcul de ceux du chloroplatinate précipité de la solution des carbonates bruts dans l'acide chlorhydrique; un simple titrage alcalimétrique de la solution donne des résultats tout à fait du même ordre.

- 1º Aucuba. 5 feuilles pendant 2 jours. Résidu calciné 28<sup>mg</sup>, contenant 26<sup>mg</sup> de CO<sup>3</sup>K<sup>2</sup>. Pas de dépôt appréciable de CO<sup>3</sup>Ca pendant l'évaporation. Un essai à blanc sans courant a fourni seulement 3<sup>mg</sup>, 8 de résidu qu'on n'a pas examiné davantage.
- 2º Chou-rave. 250<sup>5</sup> pendant 2 jours. Résidu calciné 165<sup>mg</sup>, contenant 138<sup>mg</sup> de CO<sup>3</sup>K<sup>2</sup>. Un essai témoin effectué sans courant, sur un sujet de 300<sup>5</sup>, a donné un résidu pesant 40<sup>mg</sup>, dont 19<sup>mg</sup> de CO<sup>3</sup>K<sup>2</sup>.
- 3º IRIS. 8 feuilles pesant ensemble 100°; 3 jours d'électrolyse. Résidu calciné 38<sup>mg</sup>, 5 contenant 34<sup>mg</sup> de CO³ K². Il s'est déposé, pendant l'évaporation, environ 5<sup>mg</sup> de CO³ Ca, accompagné d'un peu de magnésie; un essai témoin, effectué dans les mêmes conditions, mais sans courant, a donné seulement 5<sup>mg</sup> de résidu, presque entièrement constitué par du carbonate de calcium.
- 4º Lilas. Rameau pesant 40<sup>g</sup>; 3 jours d'électrolyse. Résidu calciné 67<sup>mg</sup>,6, contenant 61<sup>mg</sup>,5 de CO<sup>3</sup>K<sup>2</sup>; les chlorures bruts provenant de la dissolution du résidu calciné dans HCl pesaient 75<sup>mg</sup>,1.
- 5º MARRONNIER. Rameau de 40º pendant 2 jours. Résidu calciné 40<sup>mg</sup>,8; chlorures correspondants 45<sup>mg</sup>,4; CO<sup>3</sup>K<sup>2</sup> dosé 37<sup>mg</sup>,4.
- 6º Rhubarbe. Une feuille pesant 170<sup>5</sup> pendant 2 jours; l'intensité du courant s'est élevée vers la fin de l'électrolyse jusqu'à près de 6 milliampères. Résidu calciné 127<sup>ms</sup>, correspondant à 145<sup>mg</sup> de chlorures bruts et renfermant 111<sup>mg</sup> de CO<sup>3</sup> K<sup>2</sup>. La liqueur privée de potassium ne renfermait que des traces de calcium, avec environ 8<sup>mg</sup> de sels magnésiens; pas de sodium en proportion appréciable.

7º Troène. — Rameau de 75s pendant 4 jours. Résidu calciné 51ms, renfermant 41ms de CO3 K2.

8° VIGNE VIERGE. — 75<sup>g</sup> pendant 4 jours. Résidu calciné 97<sup>mg</sup>, renfermant 8<sup>mg</sup> de CO<sup>3</sup>Ca, un peu de silice et 62<sup>mg</sup> de CO<sup>3</sup>K<sup>2</sup>. Un essai témoin a donné seulement 3<sup>mg</sup>, 5 de résidu calciné.

Ces résultats montrent que la potasse entre pour plus des quatre cinquièmes dans la composition des substances fixes entraînées à la cathode par le courant électrique. Ce corps nous apparaît donc comme la plus mobile de toutes les bases minérales contenues dans les sucs végétaux, et la rapidité de son déplacement par électrolyse porte à croire que, malgré le caractère semi-perméable du protoplasma, la potasse est également susceptible de se diffuser dans tous les sens, aussi bien, quoique avec une vitesse sans doute moindre, chez la plante vivante que chez la plante morte.

Différents auteurs, parmi lesquels nous citerons MM. André (') et Demoussy (2), ont fait voir que, en présence des anesthésiques ou des antiseptiques, les feuilles abandonnent à l'eau, par voie d'exosmose, la majeure partie, quelquesois même la totalité de la potasse qu'elles renferment. Un grand nombre d'observateurs, Is. Pierre, Warington, plus récemment Demoussy (loc. cit.) et André (3), ont constaté que, aux approches de la maturation, les céréales perdent une proportion notable du même élément; Knop (4) et plus tard M. Mazé (5), par la méthode des cultures successives dans un liquide nutritif et dans l'eau distillée, ont reconnu qu'il en est de même au cours de la végétation des haricots et du maïs, la perte dont il s'agit paraissant due surtout, d'après M. Demoussy, à la mortification partielle des organes diffusants. Le phénomène qui nous occupe est donc d'ordre général, mais il n'avait reçu jusqu'à présent aucune explication rationnelle; les recherches que nous venons de résumer éclairent la question d'un jour tout nouveau en montrant que cette propriété en apparence anormale de la potasse (comme aussi vraisemblablement de la soude) tient à ce que cette base reste dans la plante à l'état ionisable, en d'autres termes à l'état de sels solubles, sans se précipiter ni se combiner d'une façon stable avec la substance protoplasmique.

Le transport beaucoup plus lent de la chaux dans les mêmes conditions

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 155, p. 1528, et t. 156, p. 564.

<sup>(2)</sup> Annales agronomiques, t. XXVI, p. 251.

<sup>(3)</sup> Comptes rendus, t. 154, p. 1627 et 1817.

<sup>(4)</sup> Landw. Versuchsst., 1860, p. 86.

<sup>(5)</sup> Ann. Inst. Pasteur, t. XXV, p. 705.

s'explique sans peine si l'on remarque que ce corps est pour la plus grande partie contenu dans les végétaux à l'état de combinaisons insolubles, telles que le carbonate, le phosphate ou l'oxalate de calcium. Quant à la magnésie, on sait qu'elle entre dans la composition de complexes insolubles dans l'eau, en tête desquels se trouvent la chlorophylle et un certain nombre de ses dérivés.

Dans deux cas seulement, sur l'iris et sur le lilas, nous avons examiné le liquide anodique; nettement, quoique faiblement acide, il s'est trouvé contenir, à côté de matières organiques indéterminées, un peu d'acide phosphorique, aisément décelable au moyen du nitromolybdate d'ammoniaque, avec seulement une trace d'acide sulfurique et moins encore de chlore. La quantité de matière dont nous disposions n'étant pas suffisante pour en déterminer la composition quantitative, son étude plus complète sera l'objet d'un travail ultérieur.

# M. L.-E. Bertin s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de présenter à l'Académie la nouvelle édition de la Marine moderne.

Dans l'intervalle des deux éditions, il a été donné des développements importants à deux ordres de recherches inspirées par la rédaction de la première, dont la seconde a profité, savoir :

- 1º Les lois du mouvement de translation accéléré ou ralenti des navires;
- 2º Les lois de la décroissance des avantages attachés à l'agrandissement des navires à mesure que les dimensions augmentent.

Dans mes dernières Communications sur ce dernier sujet à l'Académie, je n'ai guère parlé que des avantages et de leur diminution. Il convient d'ajouter que les risques de la navigation et une partie de ceux de bataille ne diminuent pas parallèlement aux avantages de l'agrandissement.

Le Chapitre consacré aux appareils moteurs a dû être entièrement refait pour tenir compte des progrès de la turbine à vapeur. L'allongement des turbines, avec multiplication des aubages en amont, a permis d'étendre beaucoup le régime des allures économiques. Ce n'est plus qu'aux très petites puissances, à celles par exemple développées au cours du périple célèbre de l'escadre cuirassée américaine autour du monde, que la consommation de combustible ou de vapeur par cheval atteint des valeurs redhibitoires.

Enfin un Chapitre nouveau est consacré au récit des dernières guerres navales. Il intéressera tous ceux qui aiment à juger les indications spéculatives à la lumière des faits accomplis. Il importe toutefois, pour éviter les conclusions hasardées ou inexactes, de tenir compte de l'intervention du facteur humain dans le fonctionnement de l'énorme machine constituée par le navire moderne. Si l'on préfère comparer, comme on l'a fait quelquefois, le navire à un animal, dont on retrouve en effet les principales fonctions, on rencontre un animal très particulier; il a partout, dans son équipage, une âme pensante et agissante, et il est conduit par une volonté dont le siège est au poste de navigation et de combat de son commandant.

#### CORRESPONDANCE.

M. Alphonse Labbé adresse un Rapport sur les expériences qu'il a exécutées à l'aide de la subvention qui lui a été accordée sur le Fonds Bonaparte en 1913.

Ce Rapport traite du sujet suivant : Adaptation et variation des animaux passant de l'eau douce à l'eau salée et sursaturée, et réciproquement.

- M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :
- 1° Ueber die zum Aufbau der Eizelle notwendige Energie (Transformationsenergie), par Heinrich Gerhartz. (Présenté par M. Ch. Richet.)
- 2° Le bicentenaire de l'abbé de la Caille, par E. Doublet. (Présenté par M. G. Bigourdan.)
- 3º Les Bernoulli et le Bernoullianum, par E. Doublet. (Présenté par M. G. Bigourdan.)

ASTRONOMIE. — Les durées de révolution des satellites d'un même système présentent entre elles une harmonie qui se traduit par le fait que leurs différences secondes successives sont dans le même rapport que les termes de la progression: 1, 3, 9, 27, 81... Note de M. J. Delauney.

A cette loi paraissent s'ajouter les remarques ci-après:

1° L'unité de temps, à l'aide de laquelle les différences secondes s'éga-C. R., 1914, 1° Semestre. (T. 158, N° 20.) 182 lisent aux termes de la série ternaire, est toujours une fraction simple de la durée de rotation sur lui-même de l'astre central;

- 2º Avec l'emploi de cette unité de temps, la durée de révolution du premier satellite s'exprime, suivant le système considéré, par le carré de 1, de 2, de 3 ou de 4 (Soleil 1, Mars 4, Jupiter 9, Saturne et Uranus 16);
- 3º Dans les mêmes conditions et pour tout le système, la durée de révolution du deuxième satellite surpasse celle du premier d'une quantité constante qui est 11;
  - 4º Le nombre maximum des satellites est 11.

En somme, les durées de révolution des satellites d'un système quelconque seraient données par

$$a^2 + 11n + \frac{3^n - 2n - 1}{4}$$

expression dans laquelle, a prenant suivant le système considéré la valeur 1, 2, 3 ou 4, n serait fait égal successivement à 0, 1, 2, 3...

Cette formule s'applique à tous les systèmes planétaires et solaire.

Voici le Tableau de vérification que donne le système de Saturne, qui est le plus complet de tous. On a pris pour unité de temps le douzième de la durée de rotation de la planète, ce qui a conduit à multiplier par 1,19 les durées de révolution exprimées en heures.

Satellites.	Durées de révolution (en heures).	Produits par 1.19.	Durées théoriques.		
Anneau Mimas Encelade	de 7,18 à 12,08 22,37 32,88	de 9 à 14 27 39	16 ; 37 ; 39 ;	11 12 15	1 3
Thétys Dioné Rhéa Titan Thémis	45,30 65,68 108,40 383 500	54 78 129 455 595	54 ; 78 ; 129 ; 261 ;	24 51 132 375	9 27 81 243
Hypérion  Japet  Phébé	511 1 904 13 211	608 2 266 15 72 1	( 636 ) ( 1740 ) ( 5031 ) 14883	1 104 3 291 9852	729 2187 6561

L'anneau, considéré comme premier satellite, s'écarte de la loi, mais on peut admettre qu'il est en état de transformation.

Les cinq satellites suivants donnent lieu à des vérifications remarquables d'exactitude.

Vient ensuite une région perturbée; deux satellites sont remplacés par trois et deux autres par un seul; il est à remarquer que les satellites Titan et Japet, qui en sont résultés, sont d'une importance extraordinaire, étant comparables à Mars et à Mercure.

La régularité semble se rétablir pour le satellite extrême Phébé.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur les fonctions à singularités discontinues. Note de M. W. Goloubeff, présentée par M. Émile Picard.

On doit à M. Pompeiu un exemple d'une fonction analytique partout continue, dont les points singuliers forment un ensemble parfait partout discontinu. Cet exemple est formé à l'aide de l'intégrale de M. Lebesgue; le fait que l'ensemble des points singuliers est d'aire différente de zéro, est essentiel pour la formation de cet exemple (1).

Dans la présente Note, je veux donner un exemple d'une fonction ana-

logue dans le cas, où l'ensemble est d'aire nulle.

Supposons, qu'on forme sur l'axe des x (du plan u = x + iy) dans l'intervalle (0,1) un ensemble  $E_x$  parfait, partout discontinu et de mesure nulle, qu'on peut former, par exemple, à l'aide de subdivisions en trois parties; de même, on forme sur l'axe des y dans l'intervalle (0,1) un autre ensemble  $E_y$  de mesure  $p \neq 0$ . L'ensemble de tous les points u = x + iy, où x appartient à l'ensemble  $E_x$  et y à l'ensemble  $E_y$ , nous donnera un ensemble  $E_y$  d'aire nulle.

Considérons l'axe des z, perpendiculaire au plan xy; dans le plan xz, prenons une courbe scalaire de M. Cantor, définie dans l'intervalle x = 0, x = 1 (2). Alors, aux points  $E_x$ , correspondront sur cette courbe des points, formant un ensemble  $E'_x$ ; on peut voir facilement, que mes  $E'_x = 1$ .

Sur la courbe de M. Cantor, nous pouvons construire une surface cylindrique, dont les génératrices sont parallèles à l'axe des y; soit S cette surface.

Prenons sur S un ensemble de points  $\mathcal{E}$ , qui a pour projection sur le plan xy l'ensemble E; il est évident que cet ensemble est d'aire p. La position d'un point sur S est définie par y et s, où s est la longueur de la courbe de M. Cantor, prise entre l'origine et un point variable sur la courbe. On peut alors regarder x + iy comme une fonction de s et de y : x(s) + iy.

<sup>(1)</sup> Pompeiu, Thèse. — Denjoy, Comptes rendus, 3 mai 1909.

<sup>(2)</sup> Voir, par exemple, Zoretti, Leçons sur le prolongement analytique, p. 12.

Prenons la fonction

$$\mathcal{F}_1(u) = \int \int_{S} \frac{\varphi(s, y) \, ds \, dy}{x(s) + iy - u},$$

où l'intégrale est pris sur la surface S et  $\varphi(s,y)$  désigne une fonction égale à l'unité pour les points de l'ensemble  $\varepsilon$  et égale à zéro pour les autres points.  $\mathscr{F}_{1}(u)$  est une fonction analytique uniforme de u et l'on peut démontrer que :

 $\mathbf{1}^{o} \mathcal{F}_{1}(u)$  n'est pas une constante;

2º Les points singuliers de  $\mathcal{F}_{i}(u)$  sont les points de l'ensemble E;

 $3^{\circ} f_{\iota}(u)$  est une fonction continue de u.

On peut, en effet, démontrer que

$$|\hat{\mathcal{I}}_1(u) - \hat{\mathcal{I}}_1(u_1)| < K \sqrt[4]{|u_1 - u|},$$

où K est une constante numérique.

On peut appliquer la même méthode pour la construction des fonctions, dont les points singuliers forment un ensemble parfait partout discontinu de mesure linéaire nulle. Par exemple, la fonction

$$\mathbf{F}_{2}(u) = \int \frac{\varphi(s) ds}{x(s) - u},$$

où l'intégrale est pris le long de la courbe de M. Cantor et  $\varphi(s)$  est une fonction égale à l'unité pour les points  $E'_x$  et égale à zéro pour les autres points de la courbe. On peut construire la fonction  $F_1(u)$  à l'aide de  $F_2(u)$ , en appliquant le théorème de M. Hurwitz sur l'addition des singularités (1).

On voit facilement qu'on peut étendre cette méthode; on peut, par exemple, construire des fonctions analytiques continues, dont les points singuliers forment un ensemble parfait partout discontinu et les deux projections de cet ensemble sur les axes x et y ont la mesure nulle.

En appliquant une méthode analogue, on peut former des fonctions analytiques uniformes, qui n'admettent pas de lignes singulières et pour lesquelles l'étoile de M. Mittag-Leffler se trouve dans la partie bornée du plan de la variable indépendante; l'existence de ces fonctions a été indiquée pour la première fois par M. Painlevé (²).

<sup>(1)</sup> Voir par exemple Montel, Leçons sur les séries de polynomes, p. 41.

<sup>(2)</sup> PAINLEVÉ, Sur le développement des fonctions analytiques. J'ai donné un tel exemple dans un article qui paraîtra prochainement dans un autre Recueil.

CHRONOMÉTRIE. — Sur la position du centre de gravité des spiraux munis de courbes terminales théoriques. Note de M. MARCEL MOULIN, présentée par M. Bigourdan.

Phillips a montré que le centre de gravité d'un spiral cylindrique muni de courbes terminales théoriques est situé sur l'axe et qu'il y reste après déformation (1). J'ai indiqué qu'il en est de même pour le spiral plat quand on emploie les courbes terminales qui le maintiennent centré (2).

Il est facile de voir, par un calcul très simple, que ce fait est général, mais qu'il n'est exact que si le spiral est encastré. Il suffit de conduire le raisonnement d'une manière analogue à celle que Phillips a employée pour calculer la position du centre de gravité des courbes terminales déformées.

Considérons un spiral de forme absolument quelconque, muni de courbes terminales telles que sa déformation soit uniforme pour une rotation quelconque du balancier et qu'il réagisse uniquement par un couple. Soient : A l'extrémité fixe du spiral, B l'extrémité liée au balancier;  $x_A$ ,  $y_A$ ,  $x_B$  et  $y_B$  leurs coordonnées respectives;  $x_g$  et  $y_g$  les coordonnées du centre de gravité;  $\theta$  l'angle que fait, avec l'axe des x, la normale en un point M quelconque situé à une distance s de l'extrémité fixe A; L la longueur du spiral. On a

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{L} x_{g} = \int_{\mathbf{A}}^{\mathbf{B}} x \, ds = \mathbf{L} x_{\mathbf{B}} - \int_{\mathbf{A}}^{\mathbf{B}} s \, dx = \mathbf{L} x_{\mathbf{B}} + \int_{\mathbf{A}}^{\mathbf{B}} s \sin \theta \, ds, \\ \mathbf{L} y_{g} = \int_{\mathbf{A}}^{\mathbf{B}} y \, ds = \mathbf{L} y_{\mathbf{B}} - \int_{\mathbf{A}}^{\mathbf{B}} s \, dy = \mathbf{L} y_{\mathbf{B}} - \int_{\mathbf{A}}^{\mathbf{B}} s \cos \theta \, ds. \end{array} \right.$$

(1) Phillips a également montré que les spiraux de révolution munis de courbes qui conviennent au spiral cylindrique ont, au repos, leur centre de gravité très près de l'axe. (Il se déplace quand le spiral est en mouvement parce que les courbes admises ne leur conviennent pas tout à fait.) Ces démonstrations ont été faites en calculant la position du centre de gravité à partir de celle des centres de gravité des courbes terminales et de la partie régulière des spires. Cette méthode conduit à des calculs longs et complexes. [Mémoire sur le spiral réglant (Comptes rendus, 9 et 16 juin 1879; Journal de l'École Polytechnique, t. XXX, 1881, p. 1).]

(2) Voir Note, 16 juin 1913. Dans cette Note, par suite d'une erreur, les signes + et — ont été interchangés dans les formules des courbes extérieure et intérieure. Il faut lire

$$y_g = -\frac{3aR}{I}$$
, pour la courbe extérieure,

$$y_{\mathcal{S}} = + \frac{3aR}{l},$$

pour la courbe intérieure.

et

Si la déformation est uniforme, la normale en M tourne proportionnellement à sa distance s à l'extrémité A, et si  $\alpha$  représente la rotation relative des normales aux extrémités de la lame,  $\theta_0$  la valeur de  $\theta$  pour  $\alpha = 0$ , on a

$$\theta = \theta_0 + \frac{\alpha s}{L},$$

si le spiral est encastré en A.

Mais si le spiral est maintenu par des goupilles de raquette, situées à une distance r de l'axe, qui le laissent s'incliner en A d'un angle (¹)  $\alpha$ ,  $3\frac{\alpha r}{L}$ , on a

$$\theta = \theta_0 + \frac{\alpha s}{L} + o, 3 \frac{\alpha r}{L},$$

et le balancier tourne d'un angle  $\alpha + 0.3 \frac{\alpha r}{L}$ 

Dans ces conditions

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} \int_{A}^{B} \cos \theta \, ds = -\int_{A}^{B} \frac{s + o \cdot 3r}{L} \sin \theta \, ds,$$

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} \int_{A}^{B} \sin \theta \, ds = \int_{A}^{B} \frac{s + o \cdot 3r}{L} \cos \theta \, ds.$$

Et si l'on tient compte de ce que

$$\int_{A}^{B} \cos \theta \, ds = \int_{A}^{B} dy = y_{B} - y_{A},$$

$$\int_{A}^{B} \sin \theta \, ds = -\int_{A}^{B} dx = -x_{B} + x_{A},$$

il vient, en remplaçant dans (1)

$$\begin{cases} x_{g} = x_{B} - \frac{dy_{B}}{d\alpha} + \frac{dy_{A}}{d\alpha} + \frac{0.3r}{L}(x_{B} - x_{A}), \\ y_{g} = y_{B} + \frac{dx_{B}}{d\alpha} - \frac{dx_{A}}{d\alpha} + \frac{0.3r}{L}(y_{B} - y_{A}). \end{cases}$$

Si l'on prend l'axe des y dans la direction des goupilles de raquette comme précédemment (2), on a

$$x_{\Lambda} = 0$$
,  $y_{\Lambda} = r$ ,  $\frac{dy''_{\Lambda}}{d\alpha} = 0$ ,  $\frac{dx_{\Lambda}}{d\alpha} = 0$ ,  $06\frac{r^2}{L}$ .

<sup>(1)</sup> Voir Note du 20 avril 1914: Influence de la raquette sur le développement concentrique des spiraux des chronomètres.

<sup>(2)</sup> Voir même Note.

D'autre part, en appelant b la distance à l'axe de l'extrémité B, c'està-dire le rayon de la virole,  $\beta$  l'angle que fait b avec l'axe des xpour  $\alpha = 0$ ,

$$\begin{aligned}
\mathbf{r} x_{\mathrm{B}} &= b \cos \left( \beta + \alpha + 0.3 \frac{\alpha r}{\mathrm{L}} \right), & y_{\mathrm{B}} &= b \sin \left( \beta + \alpha + 0.3 \frac{\alpha r}{\mathrm{L}} \right), \\
\frac{d x_{\mathrm{B}}}{d \alpha} &= -\left( \mathbf{1} + \frac{0.3 r}{\mathrm{L}} \right) y_{\mathrm{B}}, & \frac{d y_{\mathrm{B}}}{d \alpha} &= \left( \mathbf{1} + \frac{0.3 r}{\mathrm{L}} \right) x_{\mathrm{B}}.
\end{aligned}$$

En remplaçant dans (2), il vient finalement

$$x_g = 0$$
 et  $y_g = -0.36 \frac{r^2}{L}$ 

Cette distance  $y_g$  du centre de gravité à l'axe correspond précisément au déplacement du centre de gravité de la courbe terminale extérieure (') nécessaire pour obtenir le développement concentrique et la déformation uniforme du spiral.

Dans le cas où le spiral est encastré,  $y_s = 0$ , et le centre de gravité du spiral est sur l'axe quelle que soit la rotation  $\alpha$  du balancier. Quand on emploie des goupilles de raquette, le centre de gravité n'est pas sur l'axe, mais sa position ne varie pas pendant le mouvement du balancier.

Il y a toujours avantage à ce que le centre de gravité soit sur l'axe, mais il ne faut pas en conclure que la raquette doive être supprimée. Habituel-lement,  $r=3^{\text{mm}}$ ,  $L=200^{\text{mm}}$ ,  $\gamma_s=-\frac{1.6}{100}$  de millimètre. Cet écart est admissible, puisqu'en pratique, la spire extérieure est rarement centrée avec une pareille exactitude.

Il est hon, cependant, que les goupilles de raquette soient rapprochées de l'axe (r petit) et il vaudrait mieux diminuer la distance angulaire des goupilles et du piton, ce qui diminue la valeur du coefficient numérique.

PHYSIQUE. — Microampèremètre enregistreur à inscriptions photographiques et mesures qu'il permet d'effectuer. Note (2) de M. Albert Turpain, transmise par M. d'Arsonval.

J'ai fait connaître, il y a trois ans (3), l'un des principes sur lesquels repose la

<sup>(1)</sup> Voir même Note. Ce déplacement est de  $0.3 \frac{r^2}{l}$ .

<sup>(2)</sup> Reçue dans la séance du 4 mai 1914.

<sup>(3)</sup> Société de Physique, 2 juin 1911; Journal de Physique, 1911, p. 1003.

construction du microampèremètre enregistreur: disposition dans un champ magnétique intense, de l'ordre de 20000 et de 32000 gauss (électro type Weiss), d'un équipage de galvanomètre à cadre.

C'est à l'aide d'un semblable dispositif que, dès décembre 1911 (¹), j'obtenais, à Poitiers, le premier des enregistrements graphiques de signaux horaires qui ait été réalisé. Il suffit d'adapter au cadre du microampèremètre une plume enregistreuse disposée au voisinage immédiat d'un tambour Richard.

J'ai combiné, dès octobre 1912 (2), l'emploi de champs intenses au choix

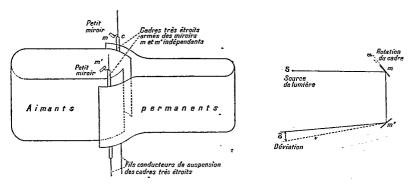


Schéma du microampèremètre à inscriptions photographiques et à aimant permanent (champ, 1500 à 1600 gauss). — Cet appareil permet, grâce aux deux cadres indépendants c et c' (cadres très étroits) armés des miroirs m et m' (1<sup>mm</sup> de haut, 3<sup>mm</sup> de large), d'obtenir une déviation  $\delta$  quadruple de la rotation  $\alpha$  de chaque miroir. — On peut ainsi déceler et inscrire le  $\frac{1}{50}$  de seconde, ce qui est très suffisant pour la détermination des longitudes.

de cadres de plus en plus étroits. La théorie du galvanomètre à cadre, classique depuis seize ans (³), indique l'usage de cadres étroits pour obtenir le maximum de sensibilité. Par contre, l'énergie de déplacement du cadre est minimum. On ne peut donc espérer l'enregistrement graphique ou la manœuvre de relais. Il faut revenir à l'enregistrement photographique.

Sur ces deux principes : l'emploi de champs intenses, l'usage de cadres étroits, j'ai basé la construction de deux types d'appareils bien différents.

Le premier type est peu sensible, mais énergique.

Il permet, par la méthode des relais en cascade (4), la réception au Morse des

<sup>(1)</sup> Société de Physique, 19 janvier 1912.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 10 février 1913.

<sup>(3)</sup> Maximum de sensibilité des équipages à cadres (Armagnat, Mesures électriques, 1898, p. 85 à 87).

<sup>(4)</sup> Comptes rendus, 24 février 1913.

radiotélégrammes de longue portée. Le dernier modèle que la maison J. Richard a construit, sur mes indications, utilise un cadre de 18<sup>mm</sup> à 20<sup>mm</sup> de largeur, mobile dans le champ magnétique d'un aimant permanent donnant 1500 à 1600 gauss. L'appareil est alors peu volumineux; son emploi, susceptible de se généraliser. Le relais à cadre fonctionne par contact fermé. Chaque cortège d'ondes, reçu par l'antenne et par le détecteur, diminue la pression du contact. Le relais à armature, en cascade avec le relais à cadre, s'ouvre alors et ses ouvertures actionnent le Morse.

Des réceptions de radiotélégrammes, météorologiques et autres, ont été reçues d'une manière parfaite à Poitiers (300km de la Tour Eiffel). Des essais sont en expérience à Lyon et à Bordeaux.

Le second type d'appareil est très peu énergique, mais d'une extrême sensibilité. Le cadre est constitué par du fil de cuivre isolé à l'émail (le plus léger et le plus fin que l'industrie fournisse), soutenu par du fil nu de cuivre ou d'argent de diamètre encore plus réduit (\frac{15}{1000} de millimètre). Le cadre supporte un très petit miroir (1) de 1<sup>mm</sup> de hauteur et de 2<sup>mm</sup> à 3<sup>mm</sup> de largeur. La largeur du cadre ne dépasse pas 2<sup>mm</sup> et est parfois réduite à 1<sup>mm</sup>, 5 et même moins.

L'emploi de tels cadres, dans des champs très intenses (20000 et 32000 gauss), nécessite que le cadre soit préservé (gaine légère d'aluminium). On assure ains l'immuabilité de la forme du cadre. On obvie encore, ce qui est très important, aux attractions inévitables que le cadre éprouve de la part du champ. Les cadres, au cours de leur construction, agglomèrent toujours quelques poussières magnétiques impalpables (filière, manutention au sein d'ateliers où du fer a été limé, etc.).

Avec des champs magnétiques très intenses, on peut déceler et séparer tous les fronts des divers cortèges d'ondes émises au cours de l'envoi d'un point radiotélégraphique (top). En situant, par la méthode que j'ai indiquée (²), le top dans la seconde, ou dans une fraction convenable de seconde (emploi d'un diapason inscripteur vibrant), on peut déceler le  $\frac{1}{30000}$  de seconde.

Les besoins de la géodésie ne nécessitent que l'approximation du  $\frac{1}{10}$  ou tout au plus du  $\frac{1}{20}$  de seconde, au moins en ce qui concerne la détermination des longitudes. Par contre, ce dispositif permet l'étude précise des divers détecteurs d'onde. C'est ainsi que j'ai pu mettre en évidence que le détecteur à cristal, dont je signalais l'admirable constance (3), divise les cortèges d'ondes qu'il reçoit en inscriptions extrêmement régulières. J'ai pu également m'assurer, ainsi que je le prévoyais naguère (4), que les tops horaires de la Tour sont entachés d'une légère irrégularité qui atteint et peut dépasser  $\frac{1}{1000}$  de seconde.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 24 février 1913.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 14 et 28 avril 1913.

<sup>(3)</sup> Congrès des Ingénieurs électriciens anglo-français : Bulletin de la Société internationale des Électriciens, 1913.

<sup>(4)</sup> Bull. Soc. intern. Électr., avril 1913, p. 299.

Il n'est pas nécessaire, pour les besoins de la géodésie (longitudes), d'utiliser les champs magnétiques intenses. Le dispositif plus commode à aimant permanent (15000 gauss) suffit. L'artifice que la figure indique (deux cadres très étroits dont les miroirs indépendants quadruplent la sensibilité) permet d'inscrire le  $\frac{1}{50}$  de seconde, ce qui est très suffisant pour la détermination précise des longitudes.

ÉLECTRICITÉ. — Propagation de l'électricité à travers l'huile de paraffine. Note de M. G. Gouré de Villemontée, présentée par M. J. Violle.

Régime permanent. — L'étude actuelle est la suite de celle dont j'ai eu l'honneur de présenter les résultats à l'Académie (Comptes rendus, t. 141, p. 179).

L'huile de paraffine de densité 0,876 à 24°, telle qu'elle a été livrée par la maison Poulenc, est placée entre deux cylindres de laiton montés l'un à l'intérieur de l'autre, de manière que les axes coïncident. L'ensemble forme un condensateur.

Les dimensions des condensateurs employés ont été les suivantes :

	Diamètre de	es armatures		
Noms			Hauteur	Distance
des condensateurs.	externe.	interne.	des armatures.	des armatures.
	mm	աա	em	14 <sup>mm</sup>
$C_1 \dots \ldots$	34 <sup>mm</sup>	6	20	14
$G_2 \dots \dots$	t I	2	20	4,5
$C_3 \dots \dots$	29,4	т,5	20	13,7
G <sub>4</sub>	100,5	71,8	20	14,35
$C_s, \ldots, \ldots$	100	6	18	47
G	10	$_{2},_{5}$	20	3,75

Au temps zéro les armatures du condensateur sont séparées du sol, l'armature externe est portée et maintenue au potentiel V par une batterie d'éléments de pile ou d'accumulateurs, l'armature interne est reliée à une paire de secteurs d'un électromètre à quadrants. On mesure la charge développée sur l'armature interne par la quantité d'électricité contraire qu'il faut fournir à la paire de secteurs du temps zéro au temps  $t_1, t_2, t_3, \ldots, t_n$  pour annuler la charge apparue sur l'armature interne. La charge compensatrice a été fournie par la traction d'un quartz piézoélectrique, p étant le poids tenseur, k la constante du quartz, Q la quantité d'électricité correspondante:

$$Q = kp,$$

$$\frac{Q}{Vt} = \frac{kp}{Vt}.$$

J'ai suivi les variations de  $\frac{p}{Vt}$  avec la durée t de charge. Les potentiels V employés ont été compris entre 0,24 et 20,85 volts, et dans le plus grand nombre d'expériences entre 2 et 4,17 volts.

De t=0 à t=1 minute, la valeur du rapport  $\frac{p}{Vt}$  décroît d'une valeur infiniment grande à une valeur inférieure à l'unité. De t=1 minute à t=7 minutes, les variations de  $\frac{p}{Vt}$  sont de quelques dixièmes; au delà de t=7 minutes, les variations deviennent très faibles et le rapport paraît tendre vers une valeur constante.

1° La loi des variations de  $\frac{p}{Vt}$  a été trouvée la même en répétant l'expérience à des époques différentes et des durées de charge différentes.

2º Les variations du rapport  $\frac{P}{Vt}$  en fonction du temps après une durée de charge  $t_n$  sont les mêmes dans les deux cas suivants : 1º lorsque dans l'intervalle de temps de zéro à  $t_n$  on annule la charge de l'armature interne à des intervalles de temps irréguliers par la traction du quartz; 2º lorsqu'on annule la charge pendant le même intervalle de temps par communication directe de l'armature interne avec le sol.

 $3^{\circ}$  Les variations du rapport  $\frac{P}{Vt}$  sont les mêmes lorsqu'on porte l'armature externe au potentiel 20 volts par une batterie d'accumulateurs de résistance interne négligeable et lorsqu'on porte la même armature au potentiel 20,85 volts par une batterie d'éléments de pile de résistance intérieure d'environ 150°.

4° La loi de variation du rapport  $\frac{p}{Vt}$  est indépendante des dimensions du condensateur.

. 5° La loi des forces électromotrices énoncée précèdemment (Comptes rendus, loc. cit.) a été vérifiée en portant l'armature externe à des potentiels compris entre 8,14 et 20,15 volts.

6° La variation des charges Q développées sur l'armature interne en fonction du temps, dans les limites des expériences, est représentée par la relation

$$\frac{Q}{Vt} = ke^b t^{-a}$$

dans laquelle k est la constante du quartz, e la base des logarithmes népériens, a et b sont deux constantes.

La loi des variations de charge de l'armature interne a été trouvée la même : 1° lorsque l'on compense constamment l'électricité apparue par une charge égale et contraire; 2° lorsqu'on maintient l'armature interne en communication avec une

paire de secteurs de l'électromètre isolée et lorsqu'on déduit la charge d'une graduation préalable de l'électromètre.

L'analogie signalée (Comptes rendus, loc. cit.) entre les résultats obtenus avec l'huile de paraffine et les résultats des recherches de M. J. Curie, sur la conductibilité des corps cristallisés (Ann. de Chimie et de Physique, 6° série, t. XVII et t. XVIII), a été vérifiée et étendue.

PHYSIQUE. — Sur les spectres d'étincelle de quelques éléments dans l'ultraviolet extrême. Note de MM. Léon et Eugène Bloch, présentée par M. E. Bouty.

Nous avons prolongé vers les petites longueurs d'onde l'étude des spectres d'étincelle de plusieurs éléments, aussi loin que le permet l'emploi du spectrographe en quartz dans l'air à la pression atmosphérique. On sait qu'en utilisant des plaques photographiques très pauvres en gélatine, on peut atteindre la raie 1853 de l'aluminiun.

Les étincelles étudiées, produites par un transformateur de résonance, forment leur image sur la fente du spectrographe. Les mesures de longueur d'onde sont faites au comparateur en utilisant comme raies de repère les raies du cuivre et de l'aluminium. Les précautions prises et la précision atteinte sont indiquées dans un travail antérieur (¹).

Arsenic et antimoine. — Les expériences ont porté sur les produits purs du commerce; toutefois les clichés nous ayant fait voir qu'un certain nombre de raies sont généralement communes à l'arsenic et à l'antimoine, nous n'avons pu décider de leur attribution qu'après l'étude de plusieurs échantillons d'antimoine spécialement purifié que nous devons à l'obligeance de M. E. Dupuy. Le spectre d'étincelle de l'arsenic n'est connu que jusqu'à la longueur d'onde 2112,2 (Hartley et Adeney), celui de l'antimoine jusqu'à 2054,05 (Schippers). Les limites atteintes pour les deux spectres d'arc sont 2009, 31 et 2098,54 (Kayser et Runge) (2). Au delà, ces spectres ont été prolongés par V. Schumann, mais sans aucune mesure de longueur d'onde. Voici la liste des raies mesurées, avec indication des intensités

<sup>(1)</sup> Léon et Eugène Bloch, Comptes rendus, t. 158, 1914, p. 784.

<sup>(2)</sup> Voir Kayser, Handb. der Spektroskopie, t. V, p. 117, et t. VI, p. 442.

relatives (1). Les longueurs d'onde sont données en unités internationales et non réduites au vide. Les raies déjà observées antérieurement sont notées dans la colonne « Observations » par les initiales des auteurs des mesures.

#### Arsenic.

Longueur d'onde.	Inten- sité.	Observations.	Longueur d'onde.	Inten- sité.	Observations.
2133,70	2	K et R (arc)	2009,18	2	Diffuse (K et R, arc)
2112,93	3	K et R (arc)	2003,35	2	Diffuse
2109,80	I		1994,74	2	Diffuse
2095,10	2	Diffuse	1990,21	2	Pointé peu précis
2089,73	1	K et R (arc)	1971,97	4	Renversée
2085,27	2 .	Confondue avec cuivre	1958,31	2	
2079,41	Ī	•	1936,94	5	Renversée
2069,87	2	K et R (arc)	1916,48	1	
2068,43	I		1912,27	I	
2067, 29	1	K et R (arc)	1889,91	4	Renversée
2065,43	2	K et R (arc)	1881,08	I	
2047,75	. 2		1872,33	1	
2013,11	2	Diffuse	1871,07	I	
	•	•	1859,90	I	Extrapolée

### Antimoine.

Longueur d'onde.	Inten- sité.	Observations.	Longueur d'onde.	Inten- sité.	Observations.
2068,45	8	Schippers	2014,75	2	Observations.
2063,50	5	Diffuse	2004,83	3	
2061,98	3		1985,36	3	
2054,04	6	Schippers	1977,64	3	
2049,52	7	Diffuse	1949,64	5	
2046,54	3		1930,83	4	
2044,62	4		1926,61	4	
2039,66	5		1922,68	5	
2036,57	2		1877,91	2	
2029,33	4		1870,58	I	
2023,92	4				

Étain et bismuth. — Le premier de ces métaux a été étudié dans l'étincelle par Hartley et Adeney jusqu'à 2066,1 et dans l'arc par Kayser et

<sup>(</sup>¹) Les intensités apparentes dans l'ultraviolet extrême peuvent être très différentes des intensités vraies lorsqu'on observe dans l'air à la pression atmosphérique. Il peut arriver en effet que certaines raies soient très affaiblies parce qu'elles se trouvent dans une région d'absorption de l'air (voir Leon et Eugene Bloch, Comptes rendus, t. 158, 1914, p. 1161).

Runge jusqu'à 2053,8 (¹). Des recherches plus récentes de Handke (²) ont prolongé le spectre d'étincelle depuis 1984,7 jusque dans la région de Schumann proprement dite. Nous avons retrouvé la plupart des raies signalées par Handke entre 1984,7 et 1853. De plus, entre 2053,8 et 1984,7, nous avons obtenu une raie de forte intensité qui doit être rapportée à l'étain et dont la longueur d'onde est 2040,97 (Intensité 4).

Le spectre d'étincelle du bismuth a été mesuré par Eder et Valenta (3) jusqu'à la raie 1902,6. Nous avons pu y caractériser deux raies nouvelles dont les longueurs d'onde approchées sont 1973,15 et 1959,63 (Int. 3).

Aluminium. — Nous avons trouvé dans le spectre d'étincelle de ce métal, en plus des raies déjà connues, quelques raies nouvelles dont les longueurs d'onde sont : 2093,70 (très diffuse); 2081,73 (diffuse); 2074,77 (diffuse); 2062,03 (Int. 1); 2045,15 (diffuse); 2022,96 (Int. 2); 2016,67 (Int. 2).

Ces raies sont visibles dans l'atlas d'Eder et Valenta, mais n'avaient encore donné lieu à aucune mesure.

Cadmium. — Les mesures les plus complètes du spectre d'étincelle sont dues à Eder et Valenta (4) et s'étendent jusqu'à 1856,4. Nous les avons notablement complétées dans la partie extrême ainsi qu'il ressort du Tableau suivant (les raies connues sont notées E et V):

Longueur			Longueur		
d'onde.	Intensité.	Observations.	d'onde.	Intensité.	Observations.
2064,46	ı		1942,61	1	E et V
2062,10	1	E et V	1938,91	2	E et V
2060,78	I		1921,55	2	E et V
2055,17	4	E et V	1919,30	I	
2051,02	I	Diffuse	1914,50	I	
2049,49	I		1900,70	2	E et V
2047,95	· I	Diffuse	1898,27	1	
2040,81	2		1896,64	I	
2019,17	<b>2</b>	E et V	1887,78	I	
2007,55	2	E et V	1884,08	ī	
2004,10	4	E et V	1873,37	4	E et V
1994,78	3	E et V	1867,73	I	
1976,85	2	E et V	1865,34	I	
1965,44	I	E et V	1856,10	3	E et V
1956,81	I		1855,32	2	
1943,85	I				

<sup>(1)</sup> Voir KAYSER, Handbuch der Spektroskopie, t. VI, p. 522.

<sup>(2)</sup> HANDKE, Dissertation inaugurale, Berlin, 1909.

<sup>(3)</sup> Voir Kayser, Handbuch der Spektroskopie, t. V, p. 172.

<sup>(\*)</sup> Voir Kayser, Handbuch der Spektroskopie, t. V, p. 283.

CHIMIE PHYSIQUE. — Évaporation des liquides et des solides faiblement surchauffés. Note de M. R. MARCELIN, présentée par M. Lippmann.

- I. Dans une Note précédente (1) j'ai indiqué :
- 1º Qu'on ne peut mesurer dans l'air les vitesses vraies d'évaporation, un phénomène de diffusion masquant celui qu'on désire étudier.
- 2º Qu'on ne peut pas davantage les mesurer lorsque la vapeur est seule maintenue au-dessus du liquide, mais à une pression notablement supérieure à la tension d'équilibre. Pour des liquides un peu fortement surchauffés, on n'observe qu'une vitesse apparente fonction seulement de l'afflux de chaleur sur la surface qui s'évapore.

Ainsi est-on conduit à examiner les liquides très faiblement surchauffés, c'est-à-dire maintenus seulement en présence de leur vapeur et sous une pression différant de la tension d'équilibre de 5<sup>mm</sup> à 6<sup>mm</sup> au plus.

II. Le dispositif utilisé consiste en un appareil clos où le vide a été fait. Il est constitué essentiellement:

- 1º D'un tube en verre très fin (omm, 1 à omm, 3 de diamètre) à parois très minces où se trouve la matière étudiée sous sa forme condensée;
- 2º D'une chambre de condensation de grandes dimensions où l'on maintient constante une pression de vapeur un peu inférieure à la tension d'équilibre.

On suit l'évaporation dans un tube étroit à l'aide de la lunette d'un cathétomètre, un chronomètre à arrêt sert à noter les temps.

Au point de vue des conditions expérimentales, deux circonstances peuvent se présenter :

- 1° Le corps étudié a une très faible tension de vapeur. Il suffit alors de maintenir la chambre de condensation à une température suffisamment basse pour que la tension de vapeur qui y règne soit pratiquement nulle; somme toute, on étudie alors la vaporisation d'un corps dans le vide.
- 2° Le corps étudié a une tension de vapeur notable. Les tensions de vapeur variant très vite avec la température, il serait nécessaire de maintenir d'une manière constante et régulière une différence de température d'une fraction de degré entre le tube et la chambre de condensation, ce qui

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 154, 1912, p. 587.

est pratiquement impossible. Il est plus simple de provoquer la distillation en plaçant dans la chambre à condensation une solution d'un corps quelconque dans le liquide étudié, on sait que cette solution a une tension de vapeur inférieure à celle du liquide pur, l'appareil fonctionnera donc sans qu'il y ait d'autres précautions à prendre que de maintenir une bonne uniformité de la température.

III. Corrections. — Les principales difficultés qu'on rencontre à faire les mesures résultent des points suivants :

- 1º Il est nécessaire d'opérer avec des produits parfaitement purs.
- 2º Par suite du froid produit, la température du corps à sa surface, là où se fait la vaporisation, est inférieure à celle du milieu qui l'entoure. On fait la correction nécessaire en calculant la chaleur Q qu'on doit fournir par seconde pour vaporiser le corps étudié; on écrit ensuite qu'elle est proportionnelle (loi de Fourier) à la différence de température  $\Delta T$  entre l'extérieur et la surface d'évaporation  $(Q = c\Delta T)$ .

Pour déterminer la conductibilité calorifique c dans les conditions où l'on opère, on remplace le corps étudié par un liquide fortement surchaussé dont la vitesse d'évaporation dépend seulement de l'afflux de chaleur.

3º La correction de température est d'autant plus faible que la matière étudiée se trouve dans un tube plus fin. Toutefois, il existe ici une limite qu'on ne peut dépasser : la vapeur formée subit un frottement durant son écoulement, il en résulte que la vitesse d'évaporation diminue très rapidement quand on s'éloigne du sommet du capillaire; c'est donc à ce sommet même que les vitesses doivent être déterminées; cette détermination comporte quelque ambiguïté.

Bref, il est impossible de mesurer même approximativement les vitesses un peu considérables (supérieures à 0,15 mm : sec); pour les autres, une erreur de 1° à 2° (exceptionnellement 3°) reste encore possible.

Résultats. — Voici les nombres trouvés pour quelques corps (évaporation dans le vide). Ces nombres représentent les moyennes de trois ou quatre séries d'expériences. Par vitesse e, il faut entendre les hauteurs de liquide ou de solide (en centimètres) évaporées durant une seconde, les surfaces d'évaporation étant supposées planes.

# Nitrobenzine liquide.

```
Températures (en degrés)... 41. 45,5. 48. 50,5. 52,5. 54. 55,5. 56,5. 57,8. 58,5. 10^3 v (en cm:sec.)..... 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
```

A 40° la pression de vapeur de la nitrobenzine est de 0<sup>mm</sup>, 4 environ, elle est de 0<sup>mm</sup>, 9 à 50° et de 2<sup>mm</sup> à 60°.

# Naphtaline solide.

Températures (en degrés). 35,5. 45. 51,5. 57,5. 61. 63,5. 65,5. 67. 68,5. 69,8  $10^3 v$  (en cm:sec.)... 0,3 I 2 4 6 8 10 12 14 16

A 40° la pression de vapeur de la naphtaline est de 0<sup>mm</sup>, 35; elle est de 1<sup>mm</sup>, 2 à 55° et de 3<sup>mm</sup>, 9 à 70°.

# Iode solide.

Températures (en degrés)... 43. 44,5. 49,5. 52,5. 55,5. 58. 59,5. 61. 63. 64,5. 10<sup>3</sup> v (en cm:sec.)..... 0,8 1 2 3 4 5 6 7 9 11

A 42°,5 la pression de vapeur de l'iode est de 1<sup>mm</sup>, 2; elle est de 3<sup>mm</sup> à 55° et de 6<sup>mm</sup>, 6 à 60°.

CHIMIE GÉNÉRALE. — Sur les dissolvants de la houille. Note de M. Léo Vignon, présentée par M. A. Haller.

J'ai étudié l'action de divers dissolvants sur différentes houilles pour les caractériser chimiquement. Un certain nombre de faits concernant cette question ont été constatés déjà par Hart (Bull. Soc. chim., 4e série, t. II, 1907), Boudouard (Bull. Soc. chim., t. V, 1909, p. 365 et 560), Bedson (J. Soc. chem. Indust., t. XXVII, 1908, p. 14), Pictet (Ber. d. d. chem. Ges., nov. 1913).

Les houilles que j'ai examinées provenaient du bassin de la Loire : Houille de Montrambert, Houille grasse à gaz, demi-grasse, maigre.

Action de divers dissolvants. — Les dissolvants alcool, éther, benzène, toluène, aniline, nitrobenzène (50°m³) ont été mis en contact avec 105 de houille de Montrambert, pendant 24 heures à la température ordinaire, et pendant 3 heures à la température d'ébullition du dissolvant.

En évaporant à sec une fraction du liquide séparé par filtration, on a trouvé, pour la proportion de matière dissoute, pour 100 de houille traitée:

	A la température ordinaire.	A la température d'ébullition du dissolvant.
Alcool (96)	pour 100	pour 100 0,0167
Éther		
Benzène		0,191
Toluène		0,190
Aniline		12,050
Nitrobenzène	1,410	3,190

Action de l'aniline. — L'action dissolvante de l'aniline vers son point d'ébullition étant caractéristique, j'ai procédé à l'étude détaillée du phénomène.

800<sup>5</sup> de houille de Montrambert, pulvérisée, séchée à 100°, ayant passé au tamis 20<sup>5</sup>, ont été épuisés par 4<sup>k5</sup> d'aniline pure à la température de 180°. Les opérations s'effectuaient dans un ballon de 1¹ contenant 100<sup>5</sup> de houille et 500<sup>5</sup> d'aniline chauffées pendant 4 heures à 180°. On filtrait ensuite sous pression réduite; le liquide filtré abandonne par le refroidissement une matière noirâtre et pulvérulente, qui a été séparée par une nouvelle filtration.

Pour isoler la substance dissoute, on peut entraîner l'aniline par un courant de vapeur d'eau; mais il vaut mieux saturer l'aniline par l'acide chlorhydrique 21° B. étendu de son volume d'eau; on obtient un précipité floconneux, noirâtre, qui a été recueilli sur un filtre, lavé complètement à l'eau distillée et séché à l'étuve à 90°; poids du précipité sec: 808.

D'autre part une partie de la houille insoluble épuisée par l'aniline a été lavée par l'acide chlorhydrique étendu, puis par l'eau distillée et séchée à 100°.

J'ai soumis à l'analyse élémentaire, et à l'essai pour coke, la houille insoluble (dans l'aniline) et la partie dissoute; résultats moyens:

	Houille insoluble à chaud dans l'aniline			e dissoute à chaud ar l'aniline
	brut.	cendres déduites.	brut.	cendres déduites.
Carbone	81,50	83,94	83,50	84,00
Hydrogène	4,90	5,05	5,6o	5,63
Azote	1,70	1,75	$_1, 3_7$	1,38
Soufre	1,10	1,13	ı,o5	1,06
Cendres	3,10		0,46	
Coke	72,05		69,69	

Le coke donné par la houille insoluble est poussiéreux, celui de la houille soluble est aggloméré et très boursouflé.

Comparaison de diverses houilles. — J'ai traité par l'aniline à chaud trois houilles de la Loire de différentes qualités : grasse, demi-grasse, maigre, possédant les caractéristiques suivantes :

	Pour 100.			
				Coke
	Eau.	Cendres.	Coke.	(cendres déduites)
Houille grasse à gaz		12,53	73,88	70,1
» demi-grasse		9,06	81,10	79,2
» maigre	1,53	11,27	91,03	89,9

Pour déterminer la solubilité dans l'aniline, on a placé dans un ballon de 125cm³, 15 à 25 de houille et 255 d'aniline pure (ébull. 182°).

Le ballon est muni d'un bouchon portant un tube recourbé et effilé pour l'élimination de l'eau; on a fait bouillir une heure, et filtré après repos, sur un filtre taré. Le résidu est soumis ensuite à une nouvelle ébullition de quelques minutes avec 25<sup>cm³</sup> d'aniline; il faut deux lavages supplémentaires pour épuiser les houilles maigres, et trois sont nécessaires pour les houilles grasses.

La houille résiduelle est lavée ensuite avec de l'acide chlorhydrique 21°B. étendu de 2 fois son poids d'eau, puis avec de l'eau distillée; elle est enfin séchée et pesée. Résultats:

				So	lution cendre	s
	•	Poids initial.	Après épuisement.	Soluble.	déduites.	
	grasse à gaz		1,12-1,29	23,40	26,8	
»	demi-grasse	1,17 — 1,32	1,091,23	6,58	7,2	
»	maigre	2,17 — 2,01	2,14-2,01	$_{1},56$	1,8	

Action de la pyridine à l'ébullition (114°). — Bedson (loc. cit.) a signalé l'action dissolvante de la pyridine.

J'ai traité 1g d'une houille à gaz séchée à 105°, par 50° de pyridine à l'ébullition pendant 1 heure, filtré et lavé complètement l'insoluble par la pyridine bouillante, puis par l'alcool bouillant, séché et pesé le résidu; j'ai constaté une perte de poids de 17,3 pour 100.

Action de la quinolèine à l'ébullition (238°). — J'ai traité 1<sup>g</sup> de la même houille à gaz séchée à 105°, par 50°<sup>m³</sup> de quinolèine pure à l'ébullition (238°), filtré, lavé, séché et pesé le résidu insoluble.

La perte de poids est de 47,3 pour 100 du poids de la houille.

On a isolé la matière dissoute, en additionnant la dissolution d'acide chlorhydrique étendu d'eau en léger excès, et filtrant pour recueillir le précipité formé, qui est lavé à l'eau distillée.

La détermination du coke sur la partie soluble et insoluble a donné :

• •	Insoluble.	Soluble.
Coke pour 100	77,00	66,07

Le coke obtenu avec la partie insoluble est poussiéreux, celui de la partie soluble est aggloméré et boursouflé.

Résumé. — 1° L'aniline permet de différencier chimiquement les houilles dénommées, techniquement, grasses, demi-grasses et maigres.

Les houilles grasses contiennent relativement beaucoup de substances solubles dans l'aniline, les houilles maigres en renferment peu.

2º Les substances solubles dans l'aniline, dont je poursuis l'étude, sont

précipitables par les acides.

3° En comparant entre elles, la partie insoluble des houilles grasses et les substances précipitées de leur solution dans l'aniline, on trouve que la partie soluble est plus riche en hydrogène, plus pauvre en cendres, et qu'elle donne un coke aggloméré et boursouflé au lieu d'un coke poussièreux.

4º Les houilles grasses abandonnent une quantité considérable de matière à la quinoléine bouillante. Ce phénomène sera étudié spécialement.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur le processus de la saponification des éthers-sels et des amides par l'acide sulfurique concentré. Note de M. J. BOUGAULT, présentée par M. A. Haller.

L'acide sulfurique concentré est fréquemment employé pour la saponification des amides et des éthers-sels, notamment dans les cas où l'acide à obtenir est altéré par les alcalis. En faisant agir l'acide sulfurique concentré sur l'éther phénylpyruvique \( \alpha \)-cyan\( \epsilon \)

$$\begin{array}{c} \mathrm{C^6\,H^5} - \mathrm{CH} - \mathrm{CO} - \mathrm{CO^2\,C^2\,H^5} \\ | \\ \mathrm{CN} \end{array}$$

dans le but de préparer l'acide phénylpyruvique C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>.CH<sup>2</sup>.CO.CO<sup>2</sup>H, j'ai observé quelques faits qui me paraissent éclairer le processus d'action de l'acide sulfurique au cours de la saponification à la fois de la fonction éthersel et de la fonction amide, celle-ci dérivant de la fonction nitrile par une première hydratation.

Les expériences que je vais rapporter brièvement montrent que l'acide sulfurique n'intervient que pour former un composé d'addition, et c'est l'eau dans laquelle on dilue les produits de la réaction qui produit réellement la saponification et libère l'ammoniaque et l'alcool. Ce composé d'addition

hypothétique aurait la constitution suivante :

I. Faisons dissoudre 20<sup>g</sup> de l'éther phénylpyruvique α-cyané dans 50<sup>cm3</sup> d'acide sulfurique concentré. Après 24 heures, versons cette solution peu à peu et en refroidissant dans 50<sup>cm3</sup> d'alcool éthylique, puis, après 5 ou 10 minutes de contact, ajoutons 250<sup>cm3</sup> d'eau. Il se forme un précipité qui ne tarde pas à cristalliser.

Le produit obtenu est purifié par traitement à l'éther qui le dissout peu et élimine le composé jaune (phényloxymaléinimide) qui l'accompagne.

Il fond peu nettement de 98° à 100° et n'est autre que l'éther éthylique du semi-amide de l'acide phényloxalacétique

Certaines propriétés de ce corps, notamment sa solubilité dans la soude étendue, et la coloration intense, rouge sang, qu'il fournit avec le perchlorure de fer, s'accordent mieux avec la forme énolique (II).

Quoi qu'il en soit, et c'est le point intéressant ici, la composition du produit nous indique que l'acide sulfurique s'est borné à hydrater la fonction nitrile, mais n'a enlevé ni l'ammoniaque, ni l'alcool.

Pour répondre à l'objection qu'on pourrait faire à l'emploi de l'alcool éthylique pour la précipitation de la solution sulfurique du nitrile, j'ai fait une opération analogue en employant l'alcool méthylique. Le précipité obtenu est alors mixte, il est formé par le mélange des éthers éthylique et méthylique du semi-amide de l'acide phényloxalacétique.

Malgré ce déplacement partiel de l'alcool éthylique par l'alcool méthylique, le fait d'en retrouver dans le produit de la réaction prouve que l'acide sulfurique n'avait pas effectué la saponification de la fonction éther.

II. Voici encore une autre expérience aboutissant aux mêmes conclusions et montrant plus nettement encore, s'il est possible, qu'à aucun moment de la saponification, l'acide sulfurique n'a de liaison avec l'azote de la fonction amide:

Versons les 50cm³ de la solution sulfurique du nitrile en question sur 400cm³ de glace pilée, essorons le précipité jaune orangé formé, lavons-le à plusieurs reprises avec de l'eau très froide, jusqu'à ce que les eaux de lavage n'enlèvent plus d'acide sulfurique. Le corps ainsi obtenu ne contient plus d'acide sulfurique dans sa molécule; il a gardé tout son azote et celui-ci, qui n'est évidemment pas à l'état d'ammoniaque, sans quoi l'eau ne l'eût pas séparé de l'acide sulfurique, n'est pas cependant à l'état amidé ordinaire, car spontanément, en revenant à la température de 15° à 20°, le produit se transforme, avec dégagement de CO², en phénylpyruvate d'ammoniaque et se dissout dans la petite quantité d'eau qui l'imprègne encore.

On peut attribuer à ce précipité jaune orangé instable la formule

$$C^{6} H^{5} \longrightarrow CH \longrightarrow CO \longrightarrow CO^{2} H$$

$$C \longrightarrow NH^{2}$$

$$OH$$

On comprend facilement comment il peut dériver du composé d'addition sulfurique, et comment il peut donner naissance, par tautomérisation, au phényloxalacétate d'ammonium qui se décompose spontanément en CO<sup>2</sup> et phénylpyruvate d'ammonium.

III. La connaissance de ce processus d'action de l'acide sulfurique n'est pas intéressante seulement au point de vue théorique, elle l'est également au point de vue pratique, car elle permet d'imaginer divers modes de décomposition du composé d'addition sulfurique pouvant conduire à des produits variés.

Outre ceux dont il est question dans cette Note, j'ai pu obtenir ainsi le phényloxymaléinimide C¹⁰H¹O³N déjà connu, et un composé nouveau C¹⁰H⁰O⁴ qui est l'anhydride phényloxalacétique ou l'anhydride phényloxymaléique suivant qu'on le considère sous la forme cétonique ou énolique. J'en poursuis actuellement l'étude.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur la constitution de la galégine. Note de M. Georges Tanret, présentée par M. Armand Gautier.

La galégine, alcaloïde que je viens de retirer des graines du galega officinalis (¹), répond à la formule C<sup>0</sup>H<sup>13</sup>N<sup>3</sup>. Les faits suivants permettent de préciser sa nature et d'établir, au moins comme très probable, sa constitution.

<sup>(1)</sup> G. TANRET, Comptes rendus, 27 avril 1914.

- 1. La galégine est dépourvue de pouvoir rotatoire : comme elle n'a pu être dédoublée à partir de son tartrate acide, ce n'est pas un racémique, mais un corps inactif par nature. Elle ne contient donc pas de carbone asymétrique.
- 2. La galégine est un corps non saturé, ainsi que le montrent son action sur la solution étendue et acide de permanganate de potasse qu'elle décolore à froid et son pouvoir de fixer du brome.
- 3. La galégine chauffée à commencement de distillation sèche donne la réaction classique du pyrrol.
  - 4. L'expérience suivante montre la nature de son no yau pyrrolique.

Dans un petit ballon à distillation on chauffe, au bain de glycérine, la base hydratée, telle qu'elle résulte de sa mise en liberté du sulfate par la soude et contenant environ  $\frac{1}{10}$  d'eau. Il y a d'abord départ de vapeur d'eau; puis, quand la température du bain atteint 180°-190°, la galégine entre en ébullition et se décompose. Il passe à la distillation un liquide incolore et des vapeurs ammoniacales : on recueille celles-ci dans HCl dilué; au fond du ballon reste une petite quantité d'un corps blanc cristallin, et une masse semi-liquide, jaunâtre, amorphe.

Le liquide distillé est soigneusement desséché sur de la potasse fonduc, puis redistillé. Il est alors très fluide, à forte odeur ammoniacale, fumant à l'air et s'y carbonatant avec rapidité. Son analyse lui assigne la formule d'une méthylpyrrolidine C<sup>5</sup>H<sup>11</sup>N. Il bout, à la pression ordinaire, à 105°-108°. Son chloroplatinate fond à 194°-196°. Ce sont là les caractères de la méthyl-3-pyrrolidine

La méthyl-3-pyrrolidine apparaît donc comme constituant le noyau de la galégine.

5. Dès lors on peut concevoir la nouvelle base comme répondant à l'une des formules suivantes:

La première rattacherait la galégine à la plupart des alcaloïdes du groupe de la pyrrolidine (nicotine, cocaïne, hygrine, atropine, etc.) qui, comme l'a fait remarquer A. Pictet, ont une chaîne latérale à l'azote. La seconde rapproche la galégine de la proline (acide pyrrolidine-2-carbonique) où le groupement NH est libre.

Il semble bien que la seconde formule soit la vraie. Elle permet en effet de comprendre la formation des dérivés suivants, qui établissent l'existence d'une double fonction amine dans la molécule:

Benzoylgalégine  $C^5H^0N = C < NH - CO - C^6H^5$ , obtenue par l'action du chlorure de benzoyle sur la galégine en présence de soude. Aiguilles fondant à  $95^{\circ}$ - $96^{\circ}$ .

Galégine-diméthylpyrimidine C<sup>5</sup>H<sup>10</sup>N – C $\stackrel{N-C(CH^3)}{N=C(CH^3)}$ CH, résultant de la condensation, avec perte de 2<sup>mol</sup> d'eau, de 1<sup>mol</sup> de galégine et de 1<sup>mol</sup> d'acétylacétone. Lamelles fondant à 74°.

Oxalylgalégine  $C^5H^9N = C_{NH-CO}^{NH-CO}$ , se produisant dans l'action de l'oxalate d'éthyle sur le bicarbonate de galégine. Elle cristallise avec  $2H^2O$ , qu'elle ne perd que vers  $150^\circ$  (comme dans le cas de l'oxalylguanidine; la galégine et la guanidine présentant du reste de nombreux points de ressemblance). Ses cristaux fondent à  $203^\circ$ - $206^\circ$ . Sa production est accompagnée de celle de l'éther oxamique  $C^5H^9N = C_{NH-CO}^{NH-CO}$ . Grands prismes fondant à  $88^\circ$ , et cristallisant avec une demi-molécule d'eau.

Benzilgalégine  $C^5H^9N=C$   $N=C-C^6H^5$ , obtenue par l'action du benzile sur la galégine. Poudre cristalline fondant à 228°-230°. Le dérivé dibenzilé n'a pu être isolé.

6. Une des réactions les plus importantes de la galégine est celle qu'on obtient en la chauffant en matras scellé, à 100°, avec de l'eau de baryte : elle se dédouble alors, par hydratation, en méthyl-3-pyrrolidine et urée

$$C^{3}H^{9}N = C \sqrt{\frac{NH^{2}}{NH^{3}}} + H^{2}O = C^{3}H^{11}N + CO \sqrt{\frac{NH^{2}}{NH^{2}}}$$

L'hydrolyse est complète en une heure : la solution agitée à l'éther lui cède la méthylpyrrolidine qu'on transforme ultérieurement en chloroplatinate. Après passage à CO<sup>2</sup>, on évapore doucement la liqueur rési-

duelle: l'urée cristallise; on l'identifie par son point de fusion, sa décomposition par l'hypobromite de sodium, la formation du dérivé dixanthylé au moyen du xanthydrol (Fosse).

Cette réaction, qui est quantitative, a pour corollaire la décomposition par l'hypobromite de sodium du radical urée contenu dans l'alcaloïde. Il en résulte une méthode de dosage dans laquelle, par le volume d'azote dégagé sur le mercure (on ne recueille en réalité que 82 pour 100 de l'azote théorique), on peut calculer d'une façon assez précise la quantité de galégine contenue dans une solution donnée.

En résumé, la galégine apparaît comme constituée par l'union d'une molécule de méthyl-3-pyrrolidine et d'une molécule d'urée, avec élimination d'une molécule d'eau, ou, ce qui revient au même, par la condensation de la méthylpyrrolidine et de la guanidine, avec départ d'une molécule d'ammoniaque.

CHIMIE ORGANIQUE. — Équilibre à la température ordinaire des formes énolique et aldéhydique, pour le formylsuccinate d'éthyle et le formyléthylsuccinate d'éthyle. Note de M. E. CARRIÈRE, présentée par M. A. Haller.

Les données relatives à l'équilibre des formes énolique et aldéhydique étant très rares jusqu'à présent, il m'a paru intéressant d'étudier les cas particuliers présentés par le formylsuccinate d'éthyle et le formyléthylsuccinate d'éthyle. En ce qui concerne le formylsuccinate d'éthyle, quelques résultats qualitatifs généraux obtenus par application de la méthode colorimétrique au perchlorure de fer ont été publiés par Wilhelm Wislicénus (Berichte, t. XXXII, p. 2839) et par Wilhelm Wislicénus, Émil Böklen et Félix Reuthe (Liebigs Ann., t. CCCLXIII, p. 341).

Le formylsuccinate d'éthyle peut exister soit sous forme énolique (I), soit sous forme aldéhydique (II):

Il importe de mentionner, pour l'exposé de la question qui nous occupe, que ce corps ne présente pas de point d'ébullition fixe, mais qu'il bout dans la région 129°-145°<sub>15</sub>. Anderlini et Bovisi avaient donné Eb. = 125°-126°<sub>16</sub> (Gazzetta chimica

ital., t. XXII, C., p. 439); Wilhelm Wislicenus, Émil Böklen et Félix Reuthe (Liebigs Ann., t. CCCLXIII, p. 348) 137% pour le corps obtenu à partir du sel de cuivre, 125°-140° sous 12<sup>mm</sup>-15<sup>mm</sup> pour le corps provenant de la condensation du formiate et du succinate d'éthyle. Les diverses fractions que j'ai obtenues, distillant entre 129° et 148%, fournissent de bons résultats à l'analyse.

Le formyléthylsuccinate d'éthyle bout dans l'intervalle 135°-153° et les diverses fractions donnent aussi de bons résultats analytiques.

J'ai fait usage de la méthode au brome de Kurt H. Meyer (*Berichte*, t. XLV, p. 2843-2864, et t. XLVII, p. 835) pour étudier l'équilibre des formes énolique et aldéhydique.

L'éther formylé est dilué dans  $30^{cm^3}$  d'alcool à  $95^\circ$ , la solution est refroidie à  $-7^\circ$ . J'ajoute successivement, en une dizaine de secondes, un excès d'une solution alcoolique de brome environ  $\frac{n}{5}$  préparée au moment de son emploi et refroidie à  $-7^\circ$ , puis quelques gouttes d'une solution de  $\beta$ -naphtol à 10 pour 100 pour produire la décoloration. Je verse quelques centimètres cubes d'une solution aqueuse concentrée d'iodure de potassium. Je chausse 4 minutes au bain-marie et je titre l'iode libéré à l'hyposulsite de sodium.

Les diverses fractions provenant de la distillation du formylsuccinate d'éthyle effectuée depuis plusieurs heures, comme le produit non distillé, renferment 50 pour 100 d'énol. Le titrage, recommencé à plusieurs semaines d'intervalle, a toujours fourni le même résultat à 2 ou 3 pour 100 près.

Les diverses fractions provenant de la distillation du formyléthylsuccinate d'éthyle effectuée depuis plusieurs heures, comme le produit non distillé, renferment 37 pour 100 d'énol.

L'établissement de l'équilibre des formes énolique et aldéhydique pour le formylsuccinate d'éthyle et le formyléthylsuccinate d'éthyle dissous dans l'alcool absolu se fait lentement. Les résultats relatifs aux solutions de 4,643 pour 100 de formylsuccinate d'éthyle et de 5,274 pour 100 de formyléthylsuccinate d'éthyle sont représentés par les courbes ci-contre (fig. 1). Ajoutons-y les données suivantes:

```
Solution de formylsuccinate d'éthyle.

51 heures.... 13,4 pour 100 d'énol

4 jours..... 12,4 pour 100 d'énol

3 semaines... 17,2 pour 100 d'énol
```

La vitesse d'établissement d'équilibre, extrêmement faible au début, passe par un maximum, pour redevenir très petite au bout de quelques heures. La teneur en énol est très fortement diminuée par suite de la dissolution dans l'alcool.

Le titrage alcalin de l'énol au moyen de la potasse alcoolique de titre voisin de  $\frac{n}{2,5}$  fournit les curieux résultats suivants : Le formylsuccinate d'éthyle, étendu pour le dosage, de deux fois son poids d'alcool absolu ou la solution alcoolique préparée depuis plusieurs heures renferment 97 pour 100 d'énol. Sous l'influence de la potasse, la rupture de l'équilibre paraît se faire en quelques secondes. Le formyléthylsuccinate d'éthyle ou

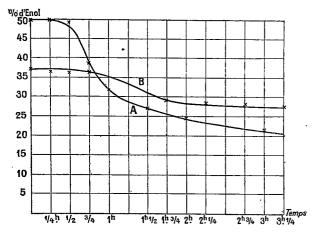


Fig. 1. — A, courbe d'établissement d'équilibre du formylsuccinate d'éthyle dans l'alcool absolu; B, courbe d'établissement d'équilibre du formyléthylsuccinate d'éthyle dans l'alcool absolu.

la solution alcoolique préparée depuis longtemps renferment 72 pour 100 d'énol.

Le formylsuccinate d'éthyle, présentant ce fait remarquable qu'il bout dans une vingtaine de degrés, on peut entrevoir la possibilité de séparer les deux formes par distillation fractionnée. C'est pour résoudre cette question, qui n'a pas été posée jusqu'à présent, que j'ai étudié les fractions de formylsuccinate d'éthyle récemment distillées. Ces fractions présentent des teneurs différentes en énol, qui varient d'ailleurs avec le temps.

C'est la fraction qui passe la première qui est la plus riche en forme aldéhydique, la teneur en énol croît, avec la température d'ébullition. A titre d'exemple de variation de la teneur en énol avec le temps, les résultats relatifs aux fractions extrêmes 134-140, et 145-151, sont représentés par les courbes ci-contre (fig. 2). Pour la fraction 134-140, l'équilibre s'établit par valeurs croissantes des pourcentages d'énol, pour la fraction 145-151, il s'établit au contraire par valeurs décroissantes. Ces teneurs différentes en énol pour les diverses fractions expliquent que l'ébullition

se produise dans une vingtaine de degrés. Au bout de quelques heures toutes les fractions sont identiques parce que l'équilibre est atteint, la teneur en énol est alors de 50 pour 100. A cause de cette grande vitesse d'établissement de l'équilibre, l'ébullition ne permet pas la séparation des formes

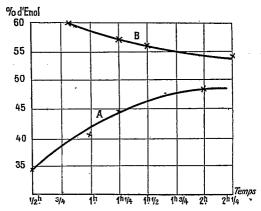


Fig. 2. — A, courbe d'établissement d'équilibre du formylsuccinate d'éthyle (fraction  $Eb_{19}=135^{\circ}-140^{\circ}$ ); B, courbe d'établissement d'équilibre du formylsuccinate d'éthyle (fraction  $Eb_{19}=145^{\circ}-150^{\circ}$ ).

aldéhydique et énolique et l'on trouve effectivement que chaque fraction, distillée à nouveau, fournit des fractions analogues à celles précédemment obtenues. Nous essayerons de solidifier le formylsuccinate d'éthyle pour isoler, s'il est possible, une des formes.

CHIMIE ORGANIQUE ET BIOLOGIQUE. — Sur l'activité chimique du xanthydrol et son application au dosage de l'urée. Note de M. R. Fosse, présentée par M. E. Roux.

1. Si le xanthydrol manifeste une activité chimique, surprenante, à l'égard de substances minérales [hydroxylamine ('), eau oxygénée, hydrogène sulfuré (2), haloïdes métalliques et métalloïdiques (3)] ou de composés organiques artificiels [semi-carbazide (1), amides, thio-urée, phénylthio-urée, uréthane (4), composés méthyléniques (5)], il refuse par contre

<sup>(1)</sup> R. Fosse, Comptes rendus, t. 143, p. 749.

<sup>(2)</sup> lbid., 1er novembre 1912.

<sup>(3)</sup> R. Fosse et L. Lesage, Ibid., t. 142, p. 1543. — L. Lesage, Thèse, Lille, 1912.

<sup>(4)</sup> R. Fosse, Comptes rendus, t. 145, p. 813.

<sup>(5)</sup> R. Fosse et A. Robin, Ibid., t. 143, p. 239.

de s'unir, dans les conditions de nos expériences de dosage, à tout un

ensemble de corps biologiques.

Cet alcool, qui, par ses singulières propriétés, semble cumuler plusieurs fonctions chimiques et peut être comparé, dans certains cas, à une base minérale, à un alcaloïde, à une quinone, à un peroxyde, à un diazoïque et à un aldéhyde, ne précipite pas de leur solution acétique, sous la forme de dérivés xanthylés, les produits biologiques ou les matériaux de l'urine, autres que l'urée, tels que:

Ammoniac, méthyl et diméthylamine.

Guanidine, créatine, créatinine, arginine [L. Hugounenq et A. Morel (1)].

Glycocolle, acide hippurique, alanine, leucine, asparagine, acide aspartique, acide glutamique, tyrosine.

Acide urique, xanthine.

Albuminoïdes de l'œuf et du sang, gélatine, fibroïne, peptone de Witte. Glycérine, érythrite, mannite, glucose, lévulore, saccharose, dextrine, acides lactique, tartrique, citrique.

- 2. Aux combinaisons xanthylées, déjà décrites, nous en ajouterons de nouvelles, engendrées avec le concours de diverses substances, offrant des rapports plus ou moins éloignés avec la Biochimie : phénylurée, éthers carbamiques, biuret, diamides, succinimide, pyrrol et ses dérivés, diméthylaniline (²).
  - a. Xanthylphénylurée

$$O \stackrel{\textstyle C^6\,H^3}{\longleftarrow} CH - NH - CO - NH - C^6\,H^5.$$

Ce corps peu soluble se dépose en flocons volumineux, formés de cristaux microscopiques, par refroidissement de sa solution dans le toluène ou le xylène. Il fond avec décomposition, en un liquide coloré au-dessus et au-dessous de 220°, suivant la vitesse avec laquelle on élève la température.

b. Xanthylcarbamate de méthyle

$$O \stackrel{C^6H^4}{C^6H^4} CH - NH - CO^2.CH^3.$$

Fines aiguilles fondant vers 193° (n. c.) après léger suintement vers 191°.

<sup>(1)</sup> L. HUGOUNENQ et A. MOREL, C. R. Soc. Biol., t. LXXIV, mai 1913, p. 1055.

<sup>(2)</sup> Les conditions expérimentales dans lesquelles ces condensations se produisent ou ne se produisent pas, ne pouvant être indiquées ici, faute de place, figureront dans un a z tre Recueil.

Xanthylcarbamate d'isobutyle

$$O \stackrel{\textstyle C^6\,H^4}{\textstyle C^6\,H^4} CH - NH - CO^2.C^4\,H^9.$$

Fusion (n. c.) 148°. Longues aiguilles très fines, groupées.

Xanthylcarbamate d'isoamyle

$$O < C^6 H^4 > CH - NH - CO^2 \cdot C^5 H^{11}$$
.

Fusion (n. c.) 145°.

c. Dixanthylbiuret

$$O \stackrel{\textstyle C^6H^4}{\stackrel{\textstyle >}{\stackrel{}}} CH-NH-CO-NH-CO-NH-CH \stackrel{\textstyle C^6H^4}{\stackrel{\textstyle >}{\stackrel{}}} O.$$

Fusion (n. c.) 260°.

d. Dixanthylmalonamide

$$O \stackrel{C^6H^4}{\stackrel{}{\sim}} CH - NH - CO - CH^2 - CO - NH - CH \stackrel{C^6H^4}{\stackrel{}{\sim}} O.$$

Fusion au-dessus ou au-dessous de 270° suivant la lenteur avec laquelle on élève la température.

Dixanthylsuccinamide

$$O \stackrel{\text{C6 H}^4}{\searrow} CH - NH - CO - CH^2 - CH^2 - CO - NH - CH \stackrel{\text{C6 H}^4}{\searrow} O.$$

Très peu soluble. Commence à se décomposer avant de fondre aux environs de 275° (n. c.) en un liquide brun.

e. .Yanthylsuccinimide

$$O \left\langle \begin{array}{c} C^6 H^4 \\ O \left\langle \begin{array}{c} C^6 H^4 \end{array} \right\rangle CH - - N \left\langle \begin{array}{c} CO - CH^2 \\ O - CH^2 \end{array} \right\rangle$$

Beaux cristaux brillants du xylène bouillant, fondant de 245° à 247° (n.c.) en un liquide peu coloré.

Acide xanthylsuccinamique

$$O < C_{6 H^{4}}^{6 H^{4}}$$
 CH — NH — CO — CH<sup>2</sup> — CH<sup>2</sup> — CO<sup>2</sup> H.

Cristaux incolores de l'alcool, provenant de l'action de la potasse sur le corps précédent, fondant de 192° à 196° (n. c.). Le sel d'argent

$$O < C^6 H^4 > CH - NH - CO - CH^2 - CH^2 - CO^2 Ag$$

se présente en aiguilles soyeuses blanches noircissant à la lumière.

f. Le pyrrol, l'indol, le scatol précipitent le xanthydrol de sa solution acétique pour former des dérivés xanthylés.

Dixanthylpyrrol

$$C^4H^3N\left(CH \stackrel{C^6H^4}{\stackrel{C^6H^4}{>}}O\right)^2$$
.

Se dépose par refroidissement de sa solution benzénique en cristaux incolores, devenant opaques à l'étuve, commençant à se colorer, en tube étroit, vers 170° pour fondre avec décomposition de 195° à 200° en un liquide rouge violacé.

Dixanthylindol

Se colore à partir de 190° et fond lentement en se décomposant depuis 205° jusqu'à 214° pour donner un liquide rouge foncé.

g. Diméthy lanilinexanthy lée

$$(CH^3)^2N.$$
  $CH \stackrel{C^6H^4}{\frown} O,$ 

aiguilles incolores fondant sur le bain de mercure à 157°-158°.

Le chlorhydrate  $O \stackrel{C^6H^4}{C^6H^4}CH - C^6H^4N\,(CH^3)^2$ , HCI, cristallisé en aiguilles, est dissocié par l'eau en ses composants.

BOTANIQUE. — Sur le développement de l'appareil fructifère des Marchantiées. Note de M. Robert Douin, présentée par M. Gaston Bonnier.

Le développement de l'appareil fructifère des Marchantiées n'a été l'objet d'aucun travail. Il faut cependant citer une figure schématique de Bischoff (¹) représentant les archégones dressés sur un jeune capitule du Lunularia. Hofmeister (²) signale que l'inflorescence du Marchantia a son origine dans le développement en épaisseur et en longueur de la partie moyenne de la dernière pousse végétative et que les archégones du Reboula sont situés à la partie inférieure du réceptacle par suite de son développement en largeur. Enfin Cavers (³) explique que le jeune réceptacle du

<sup>(1)</sup> Bischoff, Bemerkungen über die Lebermoose, vorzüglich aus den Gruppen der Marchantieen und Riccieen (Nova Acta Ac. Leop. Car., 1843, cum 8 tab.).

<sup>(2)</sup> Hofmeister, Vergleichende Untersuchungen der Keimung, Entfaltung und Fruchtbildung höherer Kryptogamen und der Samenbildung der Gymnospermen, mit 33 Taf. Leipzig, 1851.

<sup>(3)</sup> F. CAVERS, On the structure and biology of Fegatella conica (Ann. of Bot., t. XVIII, 1904, p. 87-120 with 2 pl. and fig.).

Fegatella apparaît « as a dome-like prominence, formed by active growth of the dorsal segments of the initial cells ».

Ce développement présente deux cas bien différents selon que le pédoncule est sillonné ou non.

I. Pédoncule sillonné. — Dans toutes les Marchantiées à pédoncule sillonné, c'est le *point végétatif du thalle* qui donne naissance au capitule fructifère de la manière suivante :

# Exemple. — Reboulia hemisphærica Raddi:

Le point végétatif du thalle forme un petit mamelon dont toutes les cellules périphériques sont en voie de division; il s'allonge peu à peu en se redressant. Sa partie postérieure correspondant au dessous du thalle est creusée d'une petite rigole : c'est le début du sillon pédonculaire qui, au cours du développement, va s'agrandir par l'allongement et le repliement de ses bords latéraux.

En même temps, le jeune capitule va croître inégalement de façon à rensler sa partie supérieure. A ce moment on peut déjà voir le début du développement des archégones qui sont dressés tout en présentant une légère courbure tournée vers le capitule, courbure qui s'accentuera avec l'inégalité de croissance de ce dernier, de manière que le col des archégones soit toujours dans une position plus ou moins verticale. Enfin le ventre des archégones devenu la coiffe avec le sporogone inclus finit par être complètement renversé. Le col des archégones se flétrit et ceux-ci se trouvent entièrement enveloppés par les bords du capitule qui s'allongent et se replient pour former les involucres.

Les parties inférieures du capitule, correspondant aux espaces interarchégoniaux, s'accroissent aussi de façon à ménager des cavités arrondies en se recourbant vers le pédoncule.

Le capitule est alors entièrement constitué; il est encore très petit (quelques millimètres de diamètre) et paraît sessile; il va maintenant grossir pendant que le pédoncule va s'allonger par multiplication et surtout par élongation de ses cellules. Les cellules épidermiques des cavités arrondies vont alors donner des poils absorbants qui se comporteront comme nous l'avons décrit dans une Note (1) précédente.

Le développement des capitules du Grimaldia dichotoma Raddi et du Fimbriaria Lindenbergiana Corda est tout à fait semblable, et les archégones sont dressés à l'origine : c'est là un fait général que nous avons constaté aussi chez le Peltolepis grandis Ldbg. et le Fegatella conica Corda.

<sup>(1)</sup> ROBERT DOUIN, Sur les dispositifs de l'absorption de l'eau dans le capitule femelle et le disque mâle des Marchantiées (Comptes rendus, t. 157, 24 novembre 1913, p. 997).

II. PÉDONCULE NON SILLONNÉ: PREMIER EXEMPLE. — Clevea Rousseliana, Leitgeb.

Le capitule provient d'un point végétatif spécial qui naît immédiatement en arrière de celui du thalle. Comme dans le cas précédent, le capitule débute par un petit mamelon sur les bords duquel se montrent les archégones dressés. Au fur et à mesure de sa croissance inégale, ils sont déplacés par lui, jamais toutesois jusqu'à être complètement renversés; ils arrivent à peine à prendre une position horizontale.

Ce développement est beaucoup plus simple que le précédent. Comme il n'y a pas de sillon pédonculaire, il n'y a pas formation de cavités dans le capitule.

Le capitule du *Plagiochasma italicum* de Not. présente un développement identique.

Deuxième exemple. — Lunularia cruciata Dumt :

Chez le Lunularia cruciata, le thalle se bifurque, ce qui produit deux points végétatifs qui se comporteront très différemment : l'un continue à se cloisonner et il en résulte un lobe qui se place dans le prolongement du thalle primitif, pendant qu'un nouveau point végétatif qui donnera le capitule naît un peu en arrière de l'autre qui cesse presque aussitôt de se diviser.

Mais le grand lobe, se bifurquant de nouveau, se conduira exactement comme le thalle primitif, sauf que le capitule naîtra de l'autre côté, et ainsi de suite, de sorte que l'ensemble des capitules femelles du *Lunularia* présente une disposition alterne très frappante.

Les archégones dressés au début finissent par devenir latéraux comme dans l'exemple précédent.

III. Développement du sporogone du Corsinia marchantioides Raddi. — Ce développement présente un certain intérêt en raison de la nouvelle classification proposée pour les Marchantiacées. Il n'a pas été étudié sérieusement; seul Leitgeb (¹) a donné une figure représentant deux états de son développement.

Les archégones naissent sur le thalle immédiatement en arrière du point végétatif, et, si la fécondation a lieu, ils se développent en même temps que le thalle continue à s'allonger, si bien qu'à maturité les sporogones se trouvent rejetés en arrière.

IV. Classification. - Il résulte de ce qui précède un nouveau classe-

<sup>(1)</sup> Leitgeb, Untersuchungen über die Lebermoose, Heft VI. Die Marchantiaceen und allgemeine Bemerkungen über Lebermoose, 158 S., in-4°, mit 11 lith. Taf. Graz, Leuschner und Lubensky, 1881.

ment des Marchantiacées analogue à celui des Jungermanniacés acrogynes

et anacrogynes.

On a ainsi les Marchantiées acrogynes dont le pédoncule sillonné termine le thalle qui ne peut plus s'allonger que par une ramification subflorale et les Marchantiées anacrogynes dont le pédoncule non sillonné naît latéralement sur le thalle qui peut s'allonger indéfiniment.

Au premier groupe nous rattacherons les Targioniées et au second

groupe les Corsiniées.

En résumé, le capitule femelle des Marchantiées provient soit du point végétatif du thalle, soit d'un point végétatif qui naît en arrière de celui-ci : cette différence d'origine peut servir de base à une nouvelle classification.

ACOUSTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — Sensibilité de l'oreille physiologique pour certains sons musicaux. Note de M. MARAGE, présentée par M. d'Arsonval.

Dans un travail présenté à l'Académie des Sciences, le 9 janvier 1905, j'ai montré que pour chaque voyelle il existe une note sur laquelle il faut un minimum d'énergie pour la faire entendre : c'est du reste l'origine du « allo » téléphonique.

Il était intéressant de savoir si l'oreille possède également une sensibilité spéciale pour certains sons musicaux accompagnés de nombreux harmo-

niques.

Expériences. - Les expériences ont été faites de la façon suivante :

Les 300 élèves qui suivent à la Sorbonne le cours de Physiologie de la parole et du chant out été divisés en deux séries; on leur a fait entendre les mêmes morceaux de musique du xvie et du xviie siècle successivement sur le piano et sur les instruments de l'époque, clavecin, clavicorde, luth et viole (1). Les élèves devaient noter leurs impressions physiologiques et musicales.

Je ne parlerai ici que des impressions physiologiques.

Résultats. - Sur 300 auditeurs il y a eu 142 copies, c'est-à-dire qu'en-

<sup>(1)</sup> Piano, cordes frappées; clavecin, cordes métalliques pincées mécaniquement; clavicorde, son produit par le contact avec la corde d'un signet mobile fixé à la touche; luth, instrument à cordes de boyau pincées avec le doigt; viole, instrument à cordes de boyau frottées avec l'archet.

viron 50 pour 100 des élèves ou n'ont pas eu d'impressions ou n'ont pas voulu les écrire; les copies étaient anonymes; la seule indication était la profession de l'auteur.

Les élèves se divisent de la façon suivante :

51 musiciens ou chanteurs professionnels.

25 cultivés, c'est-à-dire connaissant la musique et en faisant par goût.

34 n'ayant aucune connaissance musicale.

15 scientifiques, professeurs de sciences, élèves de Polytechnique, de Centrale ou de la Faculté, et 19 professeurs ou élèves littéraires.

Valeur des copies. — Il ne suffisait pas de noter ses impressions physiologiques, il fallait encore que ce travail fût fait avec un certain ordre et eût une certaine valeur d'analyse des sensations éprouvées.

Les cultivés viennent en tête: 77 pour 100 d'entre eux ont remis de très bonnes copies; les professeurs de chant et de musique arrivent ensuite avec 62 pour 100 de bonnes copies; plusieurs de ces derniers manquent de culture générale et ils ont parfois dans leur éducation des trous étonnants dont ils ont conscience, puisque, bien qu'ayant pour la plupart dépassé la quarantaine, ils viennent suivre des cours à la Sorbonne.

Il faut donc avant de se spécialiser avoir une culture générale; la même remarque a du reste été faite pour les élèves de Polytechnique.

Les scientifiques sont très supérieurs aux littéraires; 47 pour 100 des premiers contre 35 pour 100 des seconds ont remis d'excellentes copies; les scientifiques ont des idées nettes, exprimées en quelques lignes. Les littéraires font des descriptions longues, intéressantes, agréables à lire, mais il est souvent difficile de savoir au juste les sensations qu'ils ont éprouvées.

Les non cultivés arrivent avec 20 pour 100 de bonnes copies, parmi lesquelles il y en a d'excellentes qui n'auraient pas été déplacées parmi celles des cultivés et des musiciens.

Sensations physiologiques. — Les sons métalliques du clavecin sont désagréables pour la moitié au moins des nerfs auditifs. Ils causent une véritable souffrance à beaucoup d'auditeurs, tandis que les sons graves des violes sont goûtés par la presque unanimité des élèves.

Il s'ensuit que les automobiles devraient être munies de deux sortes de trompes; l'une à son grave pour les villes, portant peu loin et ne fatiguant pas l'oreille des citadins; l'autre à son aigu ayant une grande portée, irritant l'oreille et forçant les piétons à faire attention.

- Deux phénomènes de suggestion curieux ont été observés :
- a. L'artiste qui tenait le piano était influencé d'une façon très nette par le jeu de celui qui employait les instruments anciens et réciproquement; ils prenaient instinctivement le même rythme et la même façon de jouer.
- b. Après la première séance, il avait été convenu que le piano serait changé; l'instrument était neuf, et l'on avait trouvé que les sons qu'il rendait étaient peu harmonieux.

Vingt élèves de la première série avaient désiré assister à la seconde série qui avait le même programme. Ils ont tous noté que le nouveau piano était très supérieur au premier; or, par suite de certaines circonstances, que j'ignorais du reste avant la séance, l'instrument était le même, mais le pianiste avait changé.

Transformation des sensations par l'habitude. — L'habitude d'entendre un instrument a une grande importance; l'oreille trouve plus agréables les sons auxquels elles est accoutumée, probablement parce qu'un moindre effort suffit pour les écouter et les comprendre. Cependant l'oreille s'accommode très vite aux sons nouveaux; c'est ainsi que, dans plusieurs copies, le son du clavecin fut jugé d'abord très désagréable, puis supportable, enfin possédant certaines qualités.

Conclusions. — Ces expériences sont intéressantes, parce qu'elles montrent nettement la sensibilité de l'oreille physiologique pour certains sons musicaux.

Elles ont pu être réalisées grâce à M. Gaveau et à M. Dolmetsch, qui a bien voulu prêter le concours de ses élèves et de ses instruments anciens.

PHYSIOLOGIE PATHOLOGIQUE. — Interdépendance de l'hypotension artérielle périphérique et de l'hypertension artérielle viscérale. Note (') de M. A. Moutier, présentée par M. A. Dastre.

Dans une Note précédente (Comptes rendus, t. 154, 1912, p. 1831) j'ai montré qu'on pouvait fréquemment observer en clinique le phénomène du balancement circulatoire. La compression exercée extérieurement et

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 11 mai 1914.

capable d'aplatir l'artère périphérique peut devenir inférieure à la valeur normale, la paroi cédant plus facilement qu'à l'ordinaire (artério-anélastose par amollissement). Or, souvent on constate que cet état des artères périphériques est la contre-partie d'un état inverse des artères centrales ou profondes. Cette artério-anélastose par amollissement peut être compensatrice et dépendante d'une artério-anélastose par durcissement existant dans la région centrale du corps. Étant donnés les très nombreux cas observés jusqu'à ce jour, je puis dire maintenant que le plus souvent (il existe quelques exceptions et j'en rapporterai prochainement un exemple) la vaso-dilatation externe est la conséquence d'une vaso-constriction interne. En d'autres termes, le plus souvent l'hypotension radiale est dépendante d'une hypertension abdominale.

L'expérience se présente ainsi :

Considérant un hypotendu, on ramène sa tension radiale à la normale suivant le moyen que j'ai indiqué précédemment (en le soumettant localement au niveau de la région abdominale à l'action de la petite cage): cela fait, on expose le même sujet (toujours au niveau de la région abdominale) à l'action des courants intermittents ou à un massage léger; on voit alors l'hypotension radiale se reproduire.

J'ai pu faire passer ainsi la tension radiale d'un sujet de 8 à 15; la ramener à 8; puis la faire remonter encore à 15 par des applications successives soit de petite cage, soit de courants intermittents.

Ces expériences peuvent, je crois, être considérées comme un aspect nouveau de la loi du *balancement circulatoire*, de MM. Dastre et Morat.

HYGIÈNE. — Action du refroidissement sur les gouttelettes microbiennes. Note de MM. A. Trillat et M. Fouassier, présentée par M. Roux.

De même que les fines poussières, les microbes vivants jouent dans l'atmosphère le rôle de noyaux de condensation d'humidité: cette opinion que nous avons pu vérifier directement par l'expérience (') permet déjà de conclure a priori à la présence de nombreuses gouttelettes microbiennes en suspension dans l'atmosphère, gouttelettes dont les dimensions doivent dépendre de celles des germes. Leur existence est du reste démontrée expé-

<sup>(1)</sup> Pour faire cette constatation, nous nous sommes servis d'un appareil qui sera décrit dans une Revue spéciale et qui est construit d'après le principe de celui de Coulier que nous avons modifié pour l'étude de la formation des gouttelettes sous l'influence de centres de condensation.

rimentalement par l'analyse bactériologique de la pluie et des brouillards. Rappelons aussi que Flügge et ses élèves, et nous-mêmes, avons montré qu'elles pouvaient être engendrées dans un grand nombre de circonstances.

Poursuivant nos recherches sur les propriétés de ces gouttelettes, nous avons étudié l'influence exercée sur elles par le refroidissement. La question peut être examinée différemment selon qu'on envisage le refroidissement total ou partiel d'une buée microbienne ou l'influence du refroidissement d'un volume d'air communiquant avec l'atmosphère microbienne. Cette Note résume les résultats que nous avons obtenus dans l'étude de ces trois cas.

Les atmosphères qui ont servi aux expériences ont été obtenues en pulvérisant à saturation dans des récipients stérilisés, de 10<sup>1</sup> à 50<sup>1</sup>, une émulsion aqueuse provenant de la dilution dans 50<sup>cm²</sup> d'eau de 2<sup>cg</sup> de raclage de la partie superficielle d'une culture sur gélose du microbe expérimenté. On obtient une buée microbienne qui s'éclaircit complètement après quelques minutes par le dépôt des plus grosses gouttelettes. Après 15 minutes environ, l'air du récipient ne contient plus que des gouttelettes de dimensions variables, invisibles à l'œil. Pour les gouttelettes dont les dimensions sont voisines de 1<sup>th</sup>, nous avons calculé par l'expérience et vérifié par la formule de Stockes que leur vitesse de chute était suffisamment lente pour se prêter à toutes nos conditions d'expériences.

Nous indiquerons que nos essais ont été faits d'une manière générale sur une variété de microbes, pathogènes ou non, parmi lesquels nous citerons: le B. prodigiosus, le Colibacille, le B. typhique, le Pyocyanique, le Proteus, le B. subtilis et quelques variétés de Sarcine. Mais le microbe de choix a toujours été le B. prodigiosus dont la coloration facilite la recherche et la numération.

I. Influence du refroidissement total. — Le refroidissement obtenu par brusque décompression de la masse d'une atmosphère chargée de goutte-lettes microbiennes et renfermée dans notre appareil spécial a pour effet, conformément aux lois de la Physique, de grossir considérablement les fines gouttelettes microbiennes en suspension dans l'atmosphère du récipient, de les rassembler et de les faire tomber sous forme de pluie entraînant une partie des germes microbiens. L'analyse bactériologique de l'air du récipient a montré que cet entraînement n'était pas complet, même après une série de six condensations faites dans des conditions variées.

II. Refroidissement partiel: action des surfaces refroidissantes. — Le refroidissement d'un point quelconque d'une buée microbienne a pour effet d'attirer rapidement les gouttelettes microbiennes dans cette direction, tandis que la chaleur les repousse. Ce double résultat est illustré par l'expérience suivante qui consiste à plonger verticalement des terrains de culture refroidis ou chauffés, dans une buée microbienne. Dans ce but, on se sert de larges tubes à essais revêtus extérieurement de gélose nutritive adhérente et qu'on remplit d'eau chaude ou d'eau froide. En plongeant un semblable système de tubes disposés en quinconce dans l'atmosphère microbienne renfermée dans un récipient de 10¹, pendant le court espace de temps de 30 secondes, on constate après la période d'incubation nécessaire que les gouttelettes microbiennes se sont portées presque uniquement sur les surfaces refroidies. C'est ce qu'exprime le Tableau suivant concernant le B. prodigiosus (température de la buée 15°).

D'autres dispositifs dans lesquels les surfaces refroidissantes étaient diversement placées ont démontré que le phénomène se produisait dans tous les sens.

III. Refroidissement à distance. — L'action la plus remarquable est celle qui est obtenue par un abaissement de température à distance, qu'il s'agisse d'une surface refroidie ou d'une masse d'air en communication avec l'atmosphère microbienne; on constate dans les deux cas un transport microbien presque immédiat. Pour en faire la démonstration, on met en communication un récipient contenant une buée microbienne, au moyen d'un tube de 1<sup>cm</sup> de diamètre et de 1<sup>m</sup>, 20 de longueur, avec un deuxième récipient de même capacité (10¹) au centre duquel se trouve exposé le terrain de culture servant en même temps de surface refroidissante selon la technique précédente. Les deux récipients en communication étant primitivement à la même température, le transport microbien s'effectue dès qu'on rompt l'équilibre par l'introduction de la surface refroidissante. Mais on réalise le transport microbien à une distance beaucoup plus considérable si l'on procède par le refroidissement d'une masse d'air en communication avec l'atmosphère microbienne.

C'est ainsi qu'on réussit sans difficulté la même expérience avec un tube de  $25^{\rm m}$  de longueur, plusieurs fois recourbé, et reliant les deux récipients,

l'un contenant la buée microbienne, l'autre contenant la gélose nutritive et

refroidie (1).

La connaissance de ces résultats dont l'interprétation physique n'apparaît pas de suite à l'esprit, intéresse l'hygiène à plusieurs points de vue. Elle fait prévoir que les gouttelettes microbiennes de l'atmosphère sont entraînées en grande partie dans le début de leur condensation produite par le froid ou la dépression barométrique, mais que certaines d'entre elles peuvent échapper longtemps à l'effet de la condensation. Elle montre que ces gouttelettes, malgré leurs noyaux de condensation, semblent être entraînées comme la vapeur d'eau : il s'agit en quelque sorte d'une distillation qui peut les fixer, les localiser, et même les sélectionner, par rapport à leurs dimensions, dans des régions déterminées sous l'influence d'un abaissement de température.

Peut-être la connaissance de ces résultats permettra-t-elle dans l'avenir

d'appliquer le froid à la purification de l'air des locaux.

HISTOLOGIE COMPARÉE. — Sur quelques particularités de la fibre nerveuse des batraciens et sur les soi-disant altérations de la gaine de myéline, considérées comme conditionnant des changements d'excitabilité des nerss. Note (2) de M. J. NAGEOTTE, présentée par M. d'Arsonval.

Je me propose d'étudier, dans les nerfs des batraciens, certaines dispositions encore imparfaitement connues, susceptibles de donner lieu à des erreurs d'observation et d'interprétation, comme le montre le travail de MM. L. et M. Lapicque et R. Legendre, publié ici même (Comptes rendus, t. 158, 14 mars 1914, p. 803). Les altérations de la gaine de myéline sous l'influence de divers agents, décrites par ces auteurs, n'existent pas; je m'en suis assuré par un contrôle minutieux.

I. Les étranglements de Ranvier, les ampoules et les cônes juxta-annulaires. — Les étranglements, chez les anoures et les urodèles, sont très différents de ceux des mammifères. Les ampoules de Ranvier se prolongent, du côté de l'étranglement, par un tronc de cône, dont la petite

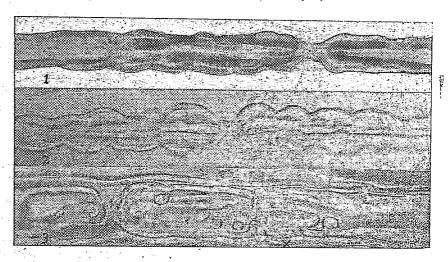
<sup>(1)</sup> Au cours de ces expériences dont on ne peut donner ici qu'un aperçu, nous avons pris les précautions nécessaires pour éviter les erreurs dues à l'échanffement accidentel.

<sup>(2)</sup> Présentée dans la séance du 11 mai 1914.

base répond à l'ouverture du canal cylindrique creusé dans l'épaisseur de la gaine de myéline pour le passage de la portion étroite du cylindraxe (fig. 1 et 2). Cette région est excessivement altérable.

Les ampoules juxta-annulaires des batraciens sont remarquables par les plis très accentués de leur gaine de myéline; ce sont les crêtes longitudinales et les mamelons arrondis de Ranvier. Il importe d'établir rigoureusement la réalité de ces plis à l'état frais.

On peut procéder ainsi : sous le sciatique dénudé, on passe les deux branches d'un U découpé dans une feuille mince d'étain (0<sup>mm</sup>, 15). Les extrémités sont rabattues et pincées sur le nerf qui est ensuite coupé de part et d'autre; l'ensemble peut être porté entre lame et lamelle sous le microscope. La préparation est suffisamment



transparente pour permettre de prendre des fibres superficielles une idée précise, dans des conditions où la tension normale du nerf est conservée et où les altérations traumatiques sont réduites au minimum. On dissocie ensuite un sciatique frais de grenouille, en employant le procédé indiqué par Ranvier, et l'on peut rencontrer, en faisant un très grand nombre de préparations, soit des faisceaux entiers qui contiennent superficiellement des fibres intactes, soit même, ce qui est plus rare, des fibres intactes complètement isolées, le plus souvent détendues (fig. 2).

Enfin, on traite par l'acide osmique le sciatique en place; aussitôt rigide, on le dissocie dans le liquide de Ringer. Les tubes nerveux, à demi fixés en extension normale, ne montrent aucune modification du fait du réactif, sauf que la myéline est gris bleuâtre (fig. 1).

En contrôlant ainsi les images les unes par les autres, on arrive à la conclusion que les crêtes et les mamelons arrondis de Ranvier ne sont

nullement des artefacts chez les batraciens (1); on les voit s'étendre sur une région de 50<sup>\mu</sup> à 100<sup>\mu</sup> de part et d'autre de l'étranglement.

La myéline est donc, chez les batraciens, beaucoup trop large au niveau de l'extrémité des segments; ses grands plis longitudinaux résultent de cet excès d'étoffe, variable suivant la section transversale considérée. La myéline, malgré l'action de la tension superficielle, ne peut pas réduire sa surface en augmentant son épaisseur; celle-ci est fixée par des forces moléculaires. Les images observées dans les dissociations sont forcément compliquées, difficiles à lire. La gaine de myéline a partout une épaisseur uniforme, mais en coupe optique les plis, d'ailleurs variables suivant la tension de la fibre, donnent à un œil peu exercé l'impression irrésistible d'épaississements localisés (fig. 3, ×), qui pourtant ne se forment jamais dans les conditions où les auteurs se sont placés.

II. Propriétés physiques de la gaine de myéline. — La gaine de myéline, optiquement homogène, se comporte comme une pile de lames minces, de 1<sup>mol</sup> ou 2<sup>mol</sup>; entre ces lames, il faut admettre des frictions lors des déformations traumatiques.

Sous l'influence des tractions et des pressions, il se forme de petites hernies sphériques qui font saillie soit en dedans, soit en dehors de la fibre, et dont la cavité ne s'oblitère pas, ni ne se clôt; elles peuvent s'allonger en doigt de gant et se compliquer. En se combinant avec les plis normaux de la gaine, elles donnent l'illusion de « ces excroissances... surtout marquées aux environs des étranglements de Ranvier où elles forment, d'une façon précise, des digitations remarquables » (loc. cit.). Ces hernies peuvent n'être constituées que par une partie des lamelles, le reste demeurant en place, et alors leur cavité se termine par une dilatation triangulaire dans l'épaisseur de la gaine de myéline; elles peuvent se détacher, par section de leur pédicule, et donner naissance à une sphérule, toujours creuse; enfin elles peuvent rentrer très lentement dans la paroi et disparaître complètement.

<sup>(</sup>¹) Il n'en est pas de même dans le sciatique du lapin où les plis n'existent pas à l'état frais et résultent de la rétraction artificielle du réseau protoplasmique marginal de la cellule de Schwann. Ce réseau, à l'état frais, fait saillie à la surface de la fibre; au contraire, chez les batraciens, où il est peu développé, ses branches longitudinales se cachent dans les plis de l'ampoule et ses travées transversales, plus grêles, suivent les sillons entre les mamelons arrondis.

Lorsqu'un cylindraxe est sectionné, ce qui se produit dans la dégénération wallérienne et aussi parfois dans les dissociations, au niveau de compressions limitées, les surfaces de section se recouvrent immédiatement d'une coupole sphérique de myéline, sans solution de continuité, et les deux bouts s'écartent toujours notablement l'un de l'autre. Jamais ce phénomène, si visible, ne se produit sous l'influence de la cocaine ou du chloroforme employés à n'importe quelle dose. Ce sont de simples plis transversaux artificiels de la myéline que MM. L. et M. Lapicque et R. Legendre ont pris pour des coupures du cylindraxe.

HISTOLOGIE. — Les formations nucléaires de la cellule auditive interne.

Note de M. Vasticar, présentée par M. Henneguy.

Le noyau de la cellule auditive interne engendre par son activité formatrice des formations particulières qui naissent du sein même de sa substance nucléaire (n., fig. 1, 2, 3).

Elles apparaissent sous la forme de corps plus ou moins arrondis siégeant au pôle superficiel du noyau et sont constituées par une substance amorphe, opaque, qui offre la plus grande analogie d'aspect avec celle des formations globuleuses de soutien que j'ai décrites antérieurement (¹).

On peut considérer à ces corps un segment extra-nucléaire et un autre intra-nucléaire.

Le premier varie de forme et de volume suivant les régions. A la base du limaçon on trouve une forme irrégulièrement ovoïde, plutôt conique à sommet arrondi, avec des surfaces latérales légèrement déprimées, qui repose, par sa partie profonde, dans une dépression correspondante du noyau (f. o., fig. 1). Son sommet arrive au contact de la lame protoplasmique de la cellule assez épaisse en cette région et qui forme dôme au-dessus de lui. Ce corps restant incolore n'a pour ligne de contour que celle qui lui est fournie par la coloration des tissus voisins. Son grand axe est orienté en dehors. Les dimensions de ce corps atteignent le tiers environ du diamètre du noyau (photogr. 1).

Le segment intra-nucléaire est constitué par un prolongement basal qui gagne le centre du noyau (s. i. n., fig. 1). Il est cylindrique ou cylindro-

<sup>(1)</sup> Comptes rendus du 4 mai 1914, p. 1280.

conique. Le noyau de la figure 1 offre une disposition particulière qui permet de se rendre compte de l'existence de ce corps. Il est entr'ouvert à sa partie supérieure et l'on distingue au microscope, bien mieux que sur la photographie, ce prolongement pénétrant jusqu'au tiers, au moins, de

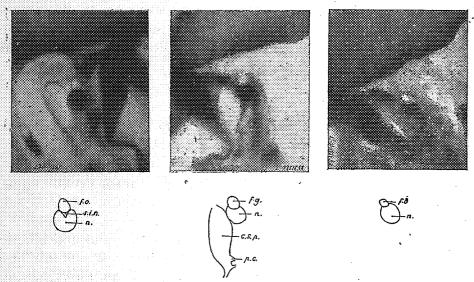


Fig. 1, 2, 3. — Coupes sagittales du limaçon du lapin adulte. Premier tour de spire. Surcoloration à l'hématoxyline. Grossissement 1110: 1.

Abrév. : c. c., champs circulaires de la surface cochléaire de la cellule de recouvrement; c. r., cellule de recouvrement; c. s. p., corps de soutien principal de la région acoutisque interne; f. b., formation en bâtonnet du segment extra-nucléaire; f. g., formation globuleuse du segment extra-nucléaire; f. o., formation ovoïde du segment extra-nucléaire; n., noyau de la cellule ciliée interne; p. c., points d'origine des prolongements en cerceaux; s. i. n., segment intra-nucléaire.

l'épaisseur du noyau. Ce prolongement a un diamètre inférieur à celui du segment extra-nucléaire.

La configuration générale de cette formation revêt l'aspect phalloïde. La figure 2 montre une formation nucléaire plus volumineuse que la précédente appartenant aussi au premier tour de spire. Elle est plutôt globuleuse et ses dimensions égalent les trois quarts de celles du noyau (f. g., fig. 2). Le pôle superficiel du noyau est fortement déprimé et se voit, sur la coupe, sous la forme d'un croissant dont la corne externe remonte sur le tiers inférieur du bord correspondant du segment extranucléaire. On remarque, sur cette préparation, que le noyau est juxtaposé au corps de soutien principal de la cellule ciliée interne (c. s. p., fig. 2) de

la partie inférieure duquel naissent les prolongements circulaires en cerceaux que j'ai signalés dans une Note précédente (p. c., fig. 2) (').

Sur la figure 3, la formation nucléaire est représentée par un bâtonnet court et trapu, à surfaces convexes (f. b., fig. 3). Sa hauteur ainsi que sa largeur n'atteignent plus que le tiers du diamètre du noyau. C'est la forme la plus fréquente dans les régions moyenne et supérieure du limaçon. La formation reproduite par la photographie 3 est particulièrement démonstrative. Elle apparaît comme un corps brillant au milieu des éléments de



Fig. 4

la préparation surcolorés par l'hématoxyline. Sa différenciation a été obtenue par les procédés habituels de décoloration.

Cette formation semble parfois faire défaut. Elle existe néanmoins, mais alors très réduite, dépassant à peine par son extrémité mousse le rebord nucléaire.

D'une façon générale la forme globuleuse se rencontre dans les régions de l'organe où une couche épaisse de protoplasme est interposée entre le noyau et la tectoria, c'est-à-dire à la base de l'organe. Dans les régions supérieures où cette couche est plus restreinte, c'est la forme bâtonnet cylindrique pure qui domine.

L'extrémité libre du bâtonnet est toujours en contact avec la lame protoplasmique sus-jacente. La traverse-t-il ou non quand cette dernière est réduite à l'état de simple feuillet? La question n'est pas résolue. Quoi qu'il en soit, je remarque sur la surface cochléaire de la cellule de recouvrement (c. r., fig. 4) et dans le prolongement même de chaque bâtonnet un point vivement coloré situé au centre d'un petit champ circulaire sans granulations et en légère saillie, qui est limité lui-même par un cercle coloré régulier (c. c., fig. 4).

Ces productions nucléaires n'appartiennent pas spécialement aux noyaux des cellules ciliées internes. On les retrouve, mais avec un développement moindre, dans les noyaux des cellules ciliées externes où elles sont en contact avec la partie évasée et dense du cône endoplasmique qui coiffe le pôle supérieur de ces noyaux.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus du 4 mai 1914, p. 1280.

Les noyaux des cellules de Deiters présentent de même un bâtonnet cylindrique. Il est plus grêle et plus court.

ZOOLOGIE. -- Propriétés venimeuses de la salive parotidienne d'une Couleuvre aglyphe, Coronella austriaca Laurenti. Note (¹) de M<sup>me</sup> Marie Phisalix, présentée par M. Edmond Perrier.

La propriété toxique de la salive sécrétée par la glande parotidienne des couleuvres n'a été observée jusqu'à présent parmi les Colubridés aglyphes que chez Xenodon severus Linné, Tropidonotus natrix Linné, et Tropidonotus viperinus Latreille.

Poursuivant nos recherches sur l'apparition de la fonction venimeuse chez les serpents, nous avons rencontré un cas nouveau de venimosité salivaire chez une de nos couleuvres indigènes, la Coronelle (Coronella austriaca Laur.).

L'exemple est d'autant plus remarquable que, d'une part, la glande parotide, très petite (pas plus grosse qu'un grain de mil à l'état frais, n'atteignant pas en poids 1<sup>mg</sup> à l'état sec), sécrète un produit très actif; et que, d'autre part, l'appareil inoculateur n'est aucunement différencié, les dents maxillaires étant petites, toutes égales ou subégales.

Le prélèvement, le broyage et la macération des glandes fraîches dans l'eau distillée ou salée à 7 pour 1000, la filtration du produit sur coton de verre, opérations effectuées avec les précautions aseptiques usuelles, donnent un liquide incolore, légèrement visqueux, neutre aux réactifs, et qui peut être utilisé directement aux inoculations.

Action sur le lapin par injection intra-veineuse. — La dose de 1°m³, correspondant aux deux glandes d'une couleuvre, inoculée dans la veine marginale de l'oreille d'un lapin, du poids de 15005, plonge aussitôt celui-ci dans une stupeur qui dure une dizaine de minutes, pendant lesquelles le sujet, immobile et tête pendante, se montre insensible à toute excitation. Puis il semble s'éveiller, se redresse et commence à circuler, mais par des mouvements des pattes postérieures seulement, de petits sauts, qui entraînent par glissement toute la région antérieure du corps et la tête, incapables d'effectuer un mouvement propre. Au bout de quelques sauts, le lapin devient anhélent; il pousse un petit cri bref, tombe sur le flanc, pupilles dilatées, et la respiration brusquement arrêtée, tandis que le cœur continue à battre pendant 1 ou 2 minutes.

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 11 mai 1914.

L'action est donc foudroyante et entraîne la mort, en 15 à 20 minutes, par arrêt respiratoire.

A l'autopsie, faite aussitôt, on constate que l'oreillette gauche du cœur exécute encore quelques battements; dans les cavités du cœur et des gros vaisseaux, le sang est fluide; seul le poumon droit présente quelques infarctus; les autres viscères ont un aspect normal.

Action sur le cobaye par injection sous-cutanée. — Il faut la quantité de liquide correspondant à la macération de six glandes pour entraîner la mort d'un cobaye pesant de 3005 à 4005.

L'action du venin se traduit presque aussitôt par de la gêne, de l'irrégularité et du ralentissement des mouvements respiratoires, qui vont s'accentuant progressivement. Le sujet a de l'hypersécrétion lacrymale, nasale et trachéale, et il survient du rhoncus; il reste flasque et somnolent. La température centrale reste stationnaire ou s'élève de quelques dixièmes de degré; ce n'est que vers la période agonique qu'on observe un refroidissement marqué. La mort survient par paralysie de la respiration, au bout de 5 à 6 heures.

A l'autopsie, l'action locale se réduit à une légère infiltration gélatineuse incolore; il n'existe ni hémorragies, ni apoplexie intestinale. Seuls les poumons sont congestionnés, par taches ou par lobes; les vaisseaux de la trachée sont dilatés, et des mucosités spumeuses encombrent les voies aériennes antérieures.

Action sur le moineau par injection intra-musculaire. — Il suffit de la dose correspondant à  $\frac{1}{5}$  de glande pour entraîner, en moins de 2 heures, la mort d'un moineau adulte. Aussitôt après l'inoculation, faite dans le muscle pectoral, le sujet devient tremblant et haletant; il est obligé d'ouvrir le bec pour respirer, car des sécrétions encombrent les voies respiratoires; au bout de quelques minutes, il ne peut plus voler quand on l'y incite; mais les réflexes sont conservés. Les mouvements respiratoires, ralentis dès le début, s'arrêtent brusquement. A l'autopsie, faite aussitôt, on voit le cœur battre encore pendant près de 1 minute, les ventricules à 60, les oreillettes deux fois plus vite, puis il s'arrête à son tour.

Au lieu d'inoculation, le muscle est pâle, légèrement infiltré. Les poumons sont congestionnés.

Action sur les Reptiles et les Batraciens par injection intra-péritonéale. — Les lézards sont peu sensibles au venin de la Coronelle. Après inoculation d'une dose correspondant à deux glandes, un lézard vert, du poids de 205, non seulement n'éprouve aucun trouble immédiat, mais devient plus agressif et se précipite bouche ouverte et en grande colère vers l'opérateur. Ce n'est qu'au bout de quelques heures qu'il se produit une légère narcose, d'ailleurs passagère.

La grenouille verte se montre plus sensible : il suffit de la dose correspondant à une seule glande pour entraîner la mort en 3 à 4 heures.

Aussitôt après l'inoculation, la respiration devient moins ample, irrégulière, plus lente et bientôt presque inappréciable; après une série de mouvements réguliers, elle

s'entrecoupe de hoquets ou d'expirations explosives. L'animal éprouve aussi de la narcose, il est immobile, les paupières fermées. Si on l'excite, il fait quelques sauts, puis reste sur place essoufflé, criant, les pattes antérieures en extension, faisant le gros dos. L'action paralysante s'étend aux cellules pigmentaires de la peau qui se décolore et devient jaune verdâtre clair; l'affaiblissement des mouvements respiratoires devient de plus en plus manifeste.

Malgré la sévérité de ces symptômes, ils peuvent s'amender et disparaître sans laisser de traces; mais le plus souvent, il survient un brusque arrêt de la respiration qui entraîne la mort.

En résumé, la fonction venimeuse apparaît d'une façon manifeste chez la Couleuvre lisse sans qu'il y ait différenciation de l'appareil inoculateur du venin; celui-ci est très actif et produit toujours les mêmes symptômes fondamentaux : narcose, hypersécrétion glandulaire, paralysie respiratoire dominante qui entraîne la mort, faible action locale, non hémorragique. Ces effets et l'hyperthermie qu'il amène chez les Vertébrés supérieurs éloignent son action de celle des venins des Tropidonotes et de la Vipère aspic et la rapprochent fortement au contraire de celle du venin des Elapinés. Comme la Couleuvre de Montpellier, la Coronelle est un petit Cobra, fier et agressif d'ailleurs, qui est volontiers ophiophage, et qui n'hésite pas à manger d'autres couleuvres de même taille, ses compagnes de captivité.

ZOOLOGIE. — Sur les Chétognathes des croisières de S. A. S. le Prince de Monaco. Note de MM. L. Germain et L. Joubin, présentée par S. A. S. le Prince de Monaco.

Les croisières océanographiques entreprises par S. A. S. le Prince de Monaco à bord de son yacht *Princesse-Alice* (1885-1909) ont permis de rassembler une collection considérable de Chétognathes. Ils proviennent, soit de la Méditerranée occidentale, soit de l'océan Atlantique entre les 14º et 78º de latitude Nord. Le plus grand nombre des individus ont été pris dans l'Atlantique méridional, notamment dans la région comprise entre les Açores, Madère et les Canaries. C'est le résultat de nos recherches sur ce riche matériel que nous présentons ici.

Les milliers d'échantillons que nous avons examinés appartiennent à 18 espèces qui se répartissent, de la manière suivante, entre cinq genres :

Sagitta hexaptera d'Orbigny, et var. magna Langerhans, Sag. lyra Krohn, Sag. planktonis Steinhaus, Sag. enflata Grassi, Sag. elegans Verrill, Sag. arctica Auri-

villius, Sag. serratodenta Krohn, Sag. bipunctata Quoy et Gaimard, Sag. neglecta Arda, Sag. tenuis Conant, Sag. minima Grassi et Sag. macrocephala Fowler.

Eukrohnia hamata Möbius, Eukrohnia Fowleri Ritter-Záhony et Eukrohnia Richardi Germain et Joubin.

Pterosagitta draco Krohn.

Spadella cephaloptera Busch.

Krohnitta subtilis Grassi.

Une seule espèce est nouvelle, l'Eukrohnia Richardi, dont nous avons précédemment donné une description accompagnée de figures (Bulletin de l'Institut océanographique, n° 228, 10 mai 1912), en même temps que nous décrivions deux autres types nouveaux de Chétognathes, le Pseudosagitta Grimaldii et le Krohnittella Boureei, également recueillis par S. A. S. le Prince de Monaco, mais au cours de campagnes plus récentes (1911).

De tous ces Chétognathes, le Sagitta bipunctata Quoy et Gaimard est, de beaucoup, l'espèce la plus répandue. C'est elle qu'on doit considérer comme dominante, puisqu'elle est à peu près représentée par 6 individus contre 1 de l'espèce qui vient immédiatement après comme abondance, le Sagitta lyra Krohn.

La répartition géographique nous a fourni quelques indications intéressantes. Tandis que certaines espèces (Sagitta hexaptera d'Orbigny, Sag. bipunctata Quoy et Gaimard, Eukrohnia hamata Möbius) vivent dans toutes les régions parcourues par la Princesse-Alice, et doivent être considérées, d'après ce qu'on sait d'autre part, comme des animaux cosmopolites, d'autres (Sagitta minima Grassi, Eukrohnia Fowleri Ritter-Záhony) semblent beaucoup plus étroitement localisées. Mais il est fort probable que les recherches ultérieures permettront d'étendre, dans de notables proportions, l'aire réellement occupée par ces animaux. La région la plus riche est celle des Açores, où il n'a pas été trouvé moins de 14 espèces de Chétognathes sur les 18 rencontrées au cours des croisières.

La distribution bathymétrique nous a permis de classer les espèces étudiées en trois groupes : les *Chétognathes bathyplanctoniques*, qui descendent parfois jusqu'à 4000<sup>m</sup>; les *Chétognathes mésoplanctoniques*, qui vivent normalement entre 1200<sup>m</sup> et 1500<sup>m</sup>; enfin les *Chétognathes épiplanctoniques* qui habitent, presque exclusivement, soit à la surface, soit dans les couches superficielles de la mer.

Au premier groupe appartiennent les Sagitta macrocephala Fowler, Sag. planktonis Steinhaus, Sag. serratodenta Krohn, et Eukrohnia hamata Möbius. On remarquera que toutes ces espèces sont pourvues d'une puis-

sante armature buccale. Ce caractère est moins accentué chez le Sagitta serratodenta Krohn, mais cette dernière espèce a, par contre, ses crochets serrulés, caractère jusqu'ici unique chez les Sagitta.

Le second groupe renferme les Sagitta lyra Krohn, Sag. hexaptera d'Orbigny, et Krohnitta subtilis Grassi. Exceptionnellement ces espèces peuvent descendre à une grande profondeur: nous avons trouvé le Sagitta hexaptera d'Orbigny, à 4330<sup>m</sup> (Station 1500) et le Sag. lyra Krohn, à 2276<sup>m</sup> (Station 1048).

Enfin nous classons, dans le troisième groupe, Sagitta enflata Grassi, Sag. bipunctata Quoy et Gaimard. Sag. neglecta Aïda, Sag. tenuis Conant, Sag. minima Grassi et Spadella draco Krohn.

Bien entendu, les Chétognathes ne restent pas cantonnés à des profondeurs déterminées. En établissant les distinctions précédentes, nous avons voulu indiquer les centres de migrations des diverses espèces ou, en d'autres termes, les profondeurs où ces animaux trouvent le plus grand nombre de conditions favorables à leur existence. Mais, comme la plupart des êtres pélagiques, les Chétognathes subissent des migrations verticales. Presque tous remontent périodiquement à la surface qu'ils atteignent, presque chaque nuit, pendant les heures qui suivent le coucher du soleil, pour redescendre avec le jour dans les profondeurs. Nous avons pu établir ces derniers faits grâce à un assez grand nombre de pêches pélagiques faites à des heures soigneusement notées.

En étudiant les organes génitaux des Sagitta parvenus à leur complète maturité sexuelle, nous avons pu observer que les uns ont des ovaires très développés, tandis que les autres ont ces organes constamment très courts. Ces caractères permettent souvent de distinguer, sans ambiguïté possible, des espèces affines comme, par exemple, les Sagitta serratodenta Krohn et Sag. bipunctata Quoy et Gaimard. Il nous a semblé que ces notions, tirées de l'appareil génital, avaient une réelle valeur morphologique et pouvaient être d'un grand secours pour la détermination des espèces. Aussi avonsnous précisé avec soin l'état des ovaires chez les divers Sagitta. Nous sommes arrivés ainsi à classer les espèces recueillies de la manière suivante, en observant un ordre aussi naturel que possible:

A. Groupe du Sagitta hexaptera. — α. Espèces à ovaires longs: Sagitta hexaptera d'Orbigny, Sag. lyra Krohn, Sag. planktonis Steinbaus. — β. Espèces à ovaires courts: Sag. enflata Grassi, Sag. elegans Verrill, Sag. arctica Aurivillius.

B. GROUPE DU SAGITTA BIPUNCTATA. — α. Espèce à ovaire long : Sagitta serra-

todenta Krohn. — β. Espèces à ovaires courts : Sag. bipunctata Quoy et Gaimard, Sag. neglecta Aida, Sag. tenuis Conant, Sag. minima Grassi.

C. GROUPE DU SAGITTA MACROCEPHALA. — Sag. macrocephala Fowler (ovaires courts).

L'étude du riche matériel réuni par S. A. S. le Prince de Monaco nous a ainsi permis de fixer différents points de la répartition géographique et bathymétrique et d'apporter quelques précisions dans la systématique des Chétognathes.

CHIMIE BIOLOGIQUE. – Sur la thermorégénération de la sucrase. Note de MM. Gabriel Bertrand et M. Rosenblatt, présentée par M. Roux.

Les diastases sont, comme on sait, des substances d'une grande thermolabilité: soumises en dissolution aqueuse à l'action de la chaleur, elles perdent leurs propriétés spécifiques à des températures généralement comprises entre 50° et 80°. La laccase de l'arbre à laque et la tyrosinase du son représentent de rares exceptions marquées à cette règle; elles sont relativement thermostables, puisque leurs solutions supportent un court chauffage vers +100° sans être rendues complètement inactives (').

Mais il est des diastases, habituellement thermolabiles, qui, dans des circonstances encore inexpliquées, peuvent devenir thermostables: par exemple, la sucrase de la levure, comme cela a été tout récemment signalé par Durieux (²) et contrôlé par nous-mêmes.

Quand on prépare une macération de levure sèche et que, après en avoir chaussé dissérentes portions pendant une minute à des températures croissantes, on siltre et l'on essaie l'action du liquide sur le saccharose, on trouve qu'il n'y a presque plus d'hydrolyse avec la portion chaussée à +70° et plus du tout avec celle chaussée à +80°. Mais, c'est là le fait inattendu, les portions qui ont été portées à +90° et surtout à +100° ont récupéré une partie notable de leur pouvoir hydrolysant vis-àvis du saccharose.

Dans cette expérience, tout se passe comme si la sucrase était fixée momentanément sur la matière protéique coagulée par le chauffage à +80°. En effet, le liquide séparé ne devient pas actif lorsqu'on le porte à +100°, tandis que le coagulum mis à bouillir avec de l'eau cède à celle-ci de la sucrase.

(2) Bull. Soc. chim. de Belgique, t. XXVIII, avril 1894, p. 99.

<sup>(1)</sup> Gabriel Bertrand et W. Mutermilch, Bull. Soc. chim., 4° série, t. I, 1907, p. 827; voir aussi Gabriel Bertrand et M. Rosenblatt, Ibid., t. VII, 1910, p. 557.

Durieux a réussi l'expérience avec de la levure préparée suivant la méthode de Lebedew (¹) par Schröder, de Munich, avec l'héfanol de la même fabrication; avec, enfin, une levure de boulangerie et une levure haute de brasserie de Mons, préparées aussi d'après la méthode de Lebedew. Nous l'avons réussie, de notre côté, avec les deux premières préparations, avec une levure de boulangerie et une levure de brasserie de fabrication parisienne.

En cherchant l'explication de ce singulier phénomène, que nous proposons d'appeler thermorégénération, nous n'avons pas tardé à observer qu'il était en rapport avec une altération particulière des cellules de levure, altération qui se produit surtout au cours de l'autolyse.

En prenant de la levure fraîche de boulangerie et en la broyant avec du sable et de l'eau, nous n'avons trouvé dans la dissolution que de la sucrase ordinaire, perdant toute sa propriété saccharolytique entre + 70° et + 80° et, cela, sans aucun retour par chauffage à une température plus élevée.

En tuant cette levure par des traitements successifs à l'alcool et à l'éther, dans les conditions que nous avons indiquées antérieurement à propos de nos recherches sur la sucrase (²), nous avons obtenu une poudre qui donnait avec l'eau une macération ne contenant, elle aussi, qu'une diastase thermolabile (³).

Au contraire, d'autres lots de la même levure ayant été abandonnés en couches d'épaisseur croissantes, de manière à réaliser une dessiccation de moins en moins rapide et une autolyse de plus en plus profonde, dans une étuve à +35°, ont fourni des préparations manifestant le phénomène de la thermorégénération avec une grande netteté. La thermorégénération étant d'ailleurs plus intense, dans cette série d'essais, avec la levure desséchée en 2 jours qu'avec celle desséchée en 24 heures.

Nous avons même constaté qu'un des lots de levure abandonné intentionnellement à l'étuve dans un flacon et qui, après 4 jours, était entré en pleine putréfaction, fournissait, par macération subséquente avec de l'eau,

(2) En collaboration avec Mme Rosenblatt, Bull. Soc. chim., 4º série, t. Xl, 1912,

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 152, 1911, pr 1129.

<sup>(3)</sup> Le mycélium d'Aspergillus niger préalablement lavé et desséché dans le vide (voir Gabriel Bertrand et M. et M<sup>me</sup> Rosenblatt, Bull. Soc. chim., 4° série, t. XI, 1912, p. 464) n'a également cédé à l'eau que de la sucrase non régénérable. Même résultat avec la takadiastase du Kôji, dissoute à raison de 10 pour 100 dans l'eau pure.

une solution de sucrase capable de récupérer, dans les conditions de chauffage rapportées plus haut, la plus grande partie de son activité.

Le Tableau ci-dessous donne les résultats comparatifs obtenus avec différents lots d'une même levure de boulangerie traitée comme nous venons de le décrire. Les macérations, faites à raison d'une partie de levure sèche ou supposée sèche pour 10 parties d'eau, ont été prolongées 2 heures à +35°; après centrifugation et filtration, le liquide a été réparti, par portions de 10°m³, dans des tubes en verre d'Iéna. Chacun de ceux-ci a été plongé alors dans un bain-marie préalablement porté à une température un peu supérieure à celle que le contenu du tube devait atteindre. A partir du moment où la température choisie, constatée avec un thermomètre plongeant dans le tube, a été atteinte, on a maintenu le chauffage une minute, puis on a fait refroidir avant de filtrer. Pour les expériences à +100°, on a porté les liquides à l'ébullition en chauffant directement les tubes dans la flamme d'un brûleur.

Les poids inscrits dans les colonnes sont ceux du saccharose hydrolysé en 17 heures, à la température du laboratoire, par 5<sup>cm³</sup> de macération agissant sur 20<sup>cm³</sup> de solution sucrée à 17 pour 100.

Poids du saccharose hydrolysé

- Traitement		non				
de la levure.	-+-50°.	+70°.	+-80°.	+90°.	+100°.	chautlé.
Broyage au sable	3 <sup>g</sup> , 145	o,006	o,000	o,000	o,000	3,292
Tuée par l'alcool et l'éther	2,584	0,057	0,023	0,017	0,023	2,892
Desséchée en 24 heures	3,292	0,000	0,023	0,213	1,370	3,292
Desséchée en 48 heures	3,292	0,068	0,150	2,446	3,430	3,377
Putréfiée	3,202	0,160	ı,853	3,145	3,340	3,378

On voit par ces résultats que l'influence exercée par l'autolyse dans le phénomène de la thermorégénération de la sucrase de levure est tout à fait prépondérante. Il n'y a pas, cependant, que l'autolyse à produire cette curieuse transformation, au moins apparente, de la sucrase.

En délayant la levure dans un grand excès d'acétone, à deux reprises, et filtrant chaque fois à l'aide d'un entonnoir de Büchner, de façon à réaliser une déshydratation rapide, nous avons obtenu, après dessiccation dans le vide sur l'acide sulfurique, une poudre qui, contrairement à celle préparée avec l'alcool et l'éther, donnait une sucrase régénérable par la chaleur.

Voici les chiffres fournis par la poudre de levure acétonée dans les conditions où nous avions opéré avec les autres lots de levure :

Poids du saccharose hydrolysé

		apı	rès chaussage	à:		
Traitement de la levure.	+ 50°.	+ 70°.	+ 80°.	-i- 90°.	+ 100°.	non chauffé.
Tuée par l'acétone	$3^{ m g}, 25 \clip{7}{5}$	$o^g, o35$	os, 146	$0^{\rm g}, 595$	15,829	$3^{g}, 259$

Il est encore assez difficile de donner une explication satisfaisante de la thermorégénération de la sucrase de levure, mais, par contre, on peut déjà espérer mettre à profit ce curieux phénomène pour préparer des solutions de sucrase d'une grande pureté et pénétrer, par là, d'une manière plus intime dans la connaissance de ce réactif diastasique.

GÉOLOGIE. — Sur la présence de Calymmene Blumenbachi Brongn. dans le Gothlandien de Bretagne. Note de M. F. Kerforne, présentée par M. A. Lacroix.

Dans une Note déjà ancienne (1) j'ai montré l'intérêt paléontologique du terrain gothlandien au nord de Rennes, dans lequel on peut distinguer, au Rocher d'Andouillé, quatre zones graptolitiques distinctes :

- 1- Zone à Monograptus lobiferus M'Cay;
- 2º Zone à Monograptus crispus Lapw.;
- 3º Zone à Retiolites Geinitzi Barr;
- 4º Zone à Monograptus Riccartonensis Lapw.

Les deux zones supérieures ont été retrouvées un peu plus à l'Ouest dans le creusement d'un puits à Saint-Médard-sur-Ille.

Les niveaux gothlandiens plus élevés sont eux aussi fossilifères : audessus des formations ampélitiques des zones précédentes viennent des schistes avec nodules contenant des bancs gréseux et quartziteux intercalés; ils ont une certaine épaisseur et s'étendent assez loin au sud de Saint-Médard-sur-Ille, débordant même le contour dévonien marqué sur la Carte géologique.

Dans la vallée de l'Ille un niveau de schistes argileux jaunâtres très micacés et peu fissiles contient *Monograptus colonus* Barr. assez abondamment et je viens d'y rencontrer une joue mobile de Trilobite que je rapporte sans hésitation, d'après la forme de la ligne de suture et le fort bourrelet du limbe, à *Calymmene Blumenbachi* Brongn.

<sup>(1)</sup> F. Kerforne, Comptes rendus, 15 juillet 1902.

C'est le premier Trilobite trouvé dans le Gothlandien du Massif armoricain.

A l'inverse de ce qui se passe à l'époque ordovicienne où la faune du Massif armoricain, à l'exception des Graptolites et des fossiles de la zone à Orthis Actoniæ Sow., est identique à celle de l'Espagne et du Portugal, mais complètement différente de celle de l'Angleterre, les espèces gothlandiennes sont les mêmes dans les deux pays. La présence de Calymmene Blumenbachi en Bretagne montre que cette similitude de faune existe pour les Trilobites aussi bien que pour les autres groupes.

## GÉOLOGIE. — Sur le Trias d'Ismid. Note de M. N. Arabu, présentée par M. H. Douvillé.

Des dépôts triasiques ont été découverts, en 1896, par M. Toula sur le rivage nord du golfe Ismid, dans la partie orientale de la mer de Marmara; leur distribution géographique a été précisée récemment par M. Endriss et j'ai eu l'occasion de revoir la région pendant l'été dernier.

Le Trias, en grande partie calcaire, semble former une zone large à peine de quelques kilomètres, dans laquelle il se montre plissé avec le Dévonien et le Crétacé en plis réguliers déjetés vers le Sud-Est; en partant des villages Malumkioi et Guébzé, où le Trias a été trouvé d'abord, on peut suivre ces plis, d'un côté jusqu'au golfe Ismid, sous les eaux duquel ils disparaissent, de l'autre, on les voit se continuer au loin vers le Nord-Est; ils traversent obliquement la Bithynie et s'incurvent légèrement en formant un arc à convexité tournée vers le Sud-Est.

Ce Trias consiste en un Werfénien à la base, rappelant celui des Alpes orientales, surmonté d'un Virglorien incomplet, mais très fossilifère; pour les niveaux supérieurs, M. Toula a cité un *Protrachyceras*, indiquant le Ladinien.

Ayant eu à étudier un lot particulièrement riche de fossiles, provenant de différents endroits de cette région, j'y ai trouvé, en outre, des espèces citées jusqu'à ce jour et en laissant de côté de très nombreux Arcestes encore en étude, les formes suivantes:

Acrochordiceras pustericum Mojs., A. Damesi Noetl., A. Carolinae Mojs.; Ceratites trinodosus Mojs., C. (Hollandites) Voiti Opp., C. aff. Ravana Diener, C. aff. Oberhummeri Dien., C. Riccardi Mojs.; Celtites Buonaroti Mojs., C. arnauticus Arth.; Trachyceras furcatum Mojs.; Keyserlingites n. sp.; Clionites Arnoldi Mojs.

Megaphyllites ænipontanus Mojs., M. aff. humilis Mojs.; Lobites Philippii Mojs., L. Fuchsi Mojs.; Ptychites progressus Mojs., Pt. flexuosus Mojs.; Monophyllites cf. anatolicus Toula, M. Confucii Dien.; Xenaspis Bukowskii Salopek; Pleuronautilus aff. ornatus Hauer; Pl. aff. Narcissae Toula; Spirigera aff. hunica Dien.

Il semble résulter de l'examen de cette liste que la série triasique est plus complète qu'on ne le croyait jusqu'à présent; en effet, les formes suivantes sont caractéristiques de la partie supérieure du Virglorien des Alpes méridionales (zone à Ceratites trinodosus), ce sont :

Ceratites trinodosus, Riccardi; Ptychites flexuosus, progressus; Celtites Buonaroti; Acrochordiceras Damesi.

Ensuite, à côté de Protrachyceras anatolicum Toula, très apparenté aux formes alpines, les Megaphyllites ænipontanus, Sageceras Walteri, Trachyceras furcatum, sont des formes ladiniennes, tandis que Lobites Philipii, L. Fuchsi, Clionites Arnoldi, caractérisent, dans les Alpes orientales, la zone à Trachyceras Aonoides, base du Carnien.

L'ensemble de cette faune présente des affinités étroites avec celle de la région alpine, mais par les formes de Ceratites des groupes du Voiti, Ravana, Oberhummeri et par Monophyllites Confucii, montre des relations incontestables avec le Trias de l'Himalaya.

GÉOLOGIE. — Nouvelles observations sur la tectonique du sud-ouest des Alpes-Maritimes. Note de MM. Léon Bertrand et Antonin Lanquine, présentée par M. Pierre Termier.

Nous avons récemment (¹) indiqué l'existence, dans le sud-ouest des Alpes-Maritimes: 1° d'une grande nappe provençale venue du Sud, que nous avons considérée comme le prolongement oriental de celle des Bessillons; 2° d'un régime inférieur de plis couchés isoclinaux, donnant naissance aux duplicatures de la série jurassique que nous avions reconnues aux environs de Grasse. De nouvelles observations très précises, faites en commun, confirment et complètent les résultats précédemment exposés.

Région frontale de la nappe. — Nous avons antérieurement décrit les digitations du front de la nappe au voisinage de la vallée du Var, aux

<sup>(1)</sup> Sur la prolongation de la nappe des Bessillons dans le sud-ouest des Alpes-Maritimes, jusqu'à la vallée du Var (Comptes rendus, t. 158, 2 février 1914, p. 376).

environs de Gilette et de la Roquette. Plus à l'Ouest, la profonde entaille faite dans le bord septentrional du Cheiron par l'écoulement des eaux de la source de Végay permet d'étudier la charnière de la digitation supérieure du Cheiron. Sans aucun doute possible, cette charnière est toujours dirigée au Nord et son flanc inverse se superpose aux termes supérieurs du Crétacé situé plus en avant, avec une discontinuité visible. Celle-ci est mise en évidence à la fois par les sens de plongements et par l'absence des termes crétacés intermédiaires entre le Néocomien de la nappe et le Sénonien du substratum, que figure la feuille de Nice et qui donnent l'illusion d'un grand synclinal parfaitement régulier. En réalité, le synclinal de l'Estéron est séparé du front de la nappe du Cheiron, depuis Gilette jusqu'à Aiglun, par un repli anticlinal très aigu, plus ou moins déversé au Nord, qui fait pointer le Turonien et même le Cénomanien au milieu du Sénonien. La formation de ce repli, qui longe étroitement le front de la nappe, semble évidemment liée à l'avancée de celle-ci sur son substratum.

Replis de la base de la nappe au nord de Vence. — Dans le vallon que suit la route de Coursegoules, au pied du Baou des Blancs, c'est-à-dire au bord méridional de sa portion conservée, la nappe présente, un peu au-dessus de sa base, un double repli anticlinal et synclinal, fortement couché au Nord, marqué par un retour de l'Hettangien au milieu du complexe Bajocien-Bathonien. Ce repli, de même qu'un autre qui traverse la Cagne au-delà du Baou des Noirs, est du même style tectonique que les duplicatures; comme pour elles, le sens des digitations montre bien que la nappe et les plis couchés auxquels elle se superpose viennent du Sud.

Les duplicatures dans la vallée du Loup. — Les répétitions du Trias et du Jurassique des environs de Grasse s'observent admirablement à la traversée de la vallée du Loup, grâce à l'intense érosion qui a encaissé celle-ci dans de profondes gorges. La série jurassique se montre, plus ou moins complète, en une triple répétition dans l'énorme falaise couronnée par le village de Gourdon; surmontée par le Cénomanien à Orbitolines et à Exogyra columba, directement transgressif sur les calcaires blancs tithoniques, elle sert de substratum évident à la nappe supérieure. Cette répétition indiscutable se produit dans un ensemble de couches rigoureusement concordantes, avec pendage uniforme au Nord. De plus, le Trias qui forme la base de la série inférieure repose lui-même, au Bar, sur les calcaires dolomitiques hettangiens qui portent ce bourg et qui forment le sommet

d'une quatrième série tectonique inférieure à la nappe. En admettant même que le Trias de cette série ne soit pas, lui aussi, superposé à des couches plus récentes et qu'on doive, provisoirement, le considérer comme en place, il existe donc là au moins trois écailles superposées dans la zone des duplicatures.

L'enracinement des duplicatures à l'est de Grasse. — Au col de Magagnosc passe une bande de dolomies hettangiennes, dont la situation presque verticale contraste brusquement avec l'allure quasi horizontale des couches dans toute la région des duplicatures, qui commence immédiatement au nord de ce col. En suivant cette lame hettangienne vers l'Est, on constate qu'elle ne forme qu'un coin synclinal, dont on voit le fond, au milieu des gypses et cargneules triasiques, avec intercalation d'un peu de Rhétien en son bord nord et, au contraire, contact brutal avec du gypse extrêmement froissé et bréchiforme sur son bord méridional. Ces dolomics sont elles-mêmes très broyées, en certains points, mais leur âge hettangien ne peut faire de doute. Le Trias qui vient en arrière de cette lame forme la base d'une série jurassique plongeant fortement au S.S.E, qui supporte le village de Châteauneuf et au-delà de laquelle revient un nouvel affleurement infraliasique, par un accident de même nature. C'est le début d'un régime isoclinal à couches très inclinées au S.S.E.

Plus à l'Est, le prolongement de la lame hettangienne précédente se retrouve au château du Rouret, toujours chevauchée au Sud par le Trias formant la base d'une série jurassique, cette fois complète, qui s'étend sur le territoire de la commune de Roquefort. A la traversée du Loup, plusieurs retours des dolomies jurassiques, avec plongement constant au Sud-Est, indiquent la continuation de ce système isoclinal, qui se poursuit au-delà de la vallée jusqu'à Tourrette, où il disparaît sous la mollasse

miocène transgressive (1).

C'est évidemment dans cette zone isoclinale, rencontrée immédiatement au sud de la région des duplicatures, que s'enracinent celles-ci. La preuve en est d'ailleurs fournie, entre les Valettes et Tourrette, par le fait que l'Hettangien suivi depuis Magagnosc franchit le Loup au-dessous des Valettes, toujours encapuchonné par le même Trias; cet ensemble, d'abord fortement plongeant au Sud-Est, se couche ensuite vers le Nord en dépas-

<sup>(1)</sup> Sous le village même de Tourrette, le Miocène repose, en discordance stratigraphique, sur les calcaires blancs du Jurassique supérieur renversés.

sant même l'horizontale, pour s'incorporer à la base des duplicatures de Gourdon. On voit ainsi s'enraciner, sans discontinuité, la plus basse de ces dernières, et il ne saurait y avoir de doute que les plus élevées doivent avoir leur origine dans les anticlinaux successifs de la région isoclinale située au Sud. Il existe évidemment là une structure du type classique Mont Joli, provenant de mouvements vers le Nord, dans la zone des plissements pyrénéo-provençaux.

Par contre, malgré l'analogie tectonique évidente du régime des duplicatures et de la grande nappe superposée, qui en fait certainement un même grand complexe, il ne semble cependant pas qu'il faille chercher l'origine de la nappe dans la même zone isoclinale, en avant de la région plus tranquille d'Antibes. Si les faciès du Jurassique ne présentent pas de différence capitale dans tout cet ensemble tectonique, le Crétacé inférieur, par contre, est bien développé dans la nappe, alors qu'il fait défaut sur la duplicature qui en forme le substratum, ainsi que dans la région au sud du Loup jusqu'au littoral. Aussi pensons-nous que la nappe doit provenir d'une région plus méridionale.

HYDROLOGIE. — Sur les gouffres des formations tertiaires et la résurgence de Vertus (Marne). Note de M. E.-A. MARTEL, présentée par M. L. De Launay.

Le chef-lieu de canton de Vertus (Marne) (environ 3200 habitants) est situé à la lisière occidentale de la craie blanche à bélemnites de la Champagne, presque au pied du talus des formations tertiaires connu sous le nom assez mal approprié de falaise de l'Île-de-France et qui serait mieux nommé talus de la Brie. Tout le sous-sol de l'agglomération est sillonné de venues d'eaux considérables. Plusieurs ont l'apparence de sources bouillonnantes (puits Saint-Martin sous le chevet de l'église, grande fontaine dans la rue principale, fontaine Maire-de-Roy, potager de la mairie, etc.). Dans la plupart des caves, le moindre trou fait jaillir de l'eau; bref, Vertus est entièrement bâti sur les issues d'une ou de plusieurs rivières souterraines provenant, comme à Trépail (voir Comptes rendus, 16 juin 1902), des fissures de la craie. L'altitude moyenne est de 112<sup>m</sup> (107<sup>m</sup>, 760 à la station); toutes ces eaux se troublent après les pluies, ainsi que je l'ai constaté le 9 mai, avec une température de 9°,3 C. (j'avais observé 10°,2 le 27 avril 1904).

Appelé à examiner, au point de vue géologique et hygiénique en vertu de la circulaire ministérielle du 10 décembre 1900, un projet de captage de la fontaine Maire-de-Roy, j'ai eu à rechercher l'origine des émergences de Vertus. Leur bassin d'alimentation est constitué à l'Ouest par les plateaux de craie entre Vertus et Soulières, et par les bois de Vertus, qui reposent sur les assises tertiaires de la Brie depuis l'argile plastique jusqu'au travertin de Saint-Ouen, etc. Or, il existe dans les bois de Vertus au moins une demi douzaine de gouffres, qui absorbent les ruisseaux superficiels et les infiltrations à une distance de 6km à 9km de Vertus et une altitude moyenne de 185m à 200m. J'ai examiné trois de ces gouffres; il en existe au moins trois autres au Sud-Ouest du côté des étangs de Givry.

Le premier gouffre, à 600<sup>m</sup> au nord-ouest de la maison des gardes, se nomme gouffre du Bourbier; il absorbait Ie 9 mai, à l'altitude de 200<sup>m</sup>, un assez fort ruisseau (température 9°C.) provenant de la source du col Pendu (altitude 225<sup>m</sup>, température 8°,3). Ce gouffre se compose de leux entonnoirs successifs obstrués par la boue. Dans le plus bas des deux, pourrissait une carcasse de cerf qu'on y avait jetée au mépris de l'article 28 de la loi du 15 février 1902.

Le deuxième gouffre dit du Clos des Moulins ou de la Fontaine aux Pierres est à 1200<sup>m</sup> au nord-ouest de la maison des gardes, à 200<sup>m</sup> à l'est de la route de Chaltrait et près de la limite de cette commune à l'altitude d'environ 190<sup>m</sup>; c'est un entonnoir d'à peu près 20<sup>m</sup> sur 10<sup>m</sup> de diamètre, de 5<sup>m</sup> à 6<sup>m</sup> de profondeur et d'une soixantaine de mètres de circonférence, possédant également deux trous absorbants. Il engloutissait-un ruisseau à 10°, 5 le 9 mai 1914 (même température que le 28 avril 1904). provenant d'une petite source située 15<sup>m</sup> plus haut et autour de laquelle des baraquements de bûcherons déversaient toutes leurs eaux résiduaires dans le ruisseau même. Ge gouffre ressemble aux aiguigeois de Belgique et à certaines fosses de la Charente. Dans ces parages, on voit affleurer des sables probablement nummulitiques que la carte géologique n'indique point.

Le troisième gouffre est à 1700<sup>m</sup> à l'ouest-nord-ouest de la maison des gardes. On le nomme gouffre du *Cul du Sac*. C'est une fosse ovale de 5<sup>m</sup> de longueur sur 3<sup>m</sup> de largeur et 2<sup>m</sup>, 50 de profondeur à l'altitude de 185<sup>m</sup>. Il absorbe un ruisselet et est dirigé dn Sud-Ouest au Nord-Ouest.

Parmi les autres gouffres, celui de Loisy serait moins profond, mais absorberait beaucoup plus d'eau.

A Givry (212<sup>m</sup>) une petite source se perd dans la craie après un bref parcours. Il en est de même à Loisy, d'une petite fontaine qui jaillit sous le cimetière à 10°, 2.

Il va sans dire que, dans ces conditions, j'ai dû donner un avis défavorable au projet de la commune de Vertus, dont les émergences sont exposées à des contaminations au moins temporaires ou accidentelles provenant des eaux plus ou moins polluées absorbées par les gouffres des bois de Vertus.

Mais l'intérêt de ces constatations est d'accroître le nombre déjà assez considérable des gouffres et points d'absorption dangereux pour les eaux potables, qu'on connaît déjà dans les formations tertiaires de la région parisienne (forêt d'Orléans, plateau de la Brie vers Nangis, trou du Tonnerre à Montmorency, absorptions d'Orbais et du Sourdon au sud-ouest d'Épernay, trou de Verzy à l'angle nord-est de la montagne de Reims qui possède également le gouffre de Germaine et ceux de Trépail, etc.).

Le trou de Verzy, dont la formation est nettement discernable, permet d'expliquer celle des gouffres de Vertus. Il s'est ouvert, en effet, en un endroit où des sables nummulitiques agglutinés en grès ont été perforés sur un point où l'étage de l'argile plastique est réduit à une très faible épaisseur entre ces sables et la craie blanche à bélemnites. A Verzy, l'orifice troué dans le grès est assez large pour demeurer béant. Au contraire, les gouffres de Vertus ne laissent passage qu'à l'eau seule dans les interstices de leur colmatage.

Il est donc établi qu'en divers parages du bassin de Paris, certaines assises tertiaires, théoriquement imperméables, présentent des points de fuites et d'absorptions superficielles, par où des causes de souillure peuvent gagner les eaux souterraines de la craie.

OCÉANOGRAPHIE. — Sur un sondeur piézométrique. Note de M. Alphonse Berget, présentée par S. A. S. le Prince de Monaco.

Les sondages profonds comportent des causes d'erreur nombreuses, au premier rang desquelles il faut placer l'incertitude où l'on est de la véritable forme que prend, sous l'eau, le fil de sonde. Malgré tous les soins qu'on apporte à maintenir le navire de façon que le fil tombe verticalement à l'eau, on ne sait rien de sa forme dans les couches profondes. Krümmel, qui a fait dans son *Traité d'Océanographie* la discussion de ces méthodes, évalue, dans le cas le plus favorable, celui où le fond est horizontal, l'erreur possible à 0,03 h, h étant la profondeur indiquée par l'appareil à sonder, c'est-à-dire à un trentième.

Il y a un moyen d'avoir la profondeur indépendamment de la forme de la ligne de sonde : c'est de sonder en mesurant la pression au point atteint, à l'aide d'un appareil manométrique. Le sondeur de Lord Kelvin est basé sur ce principe. Mais il ne peut guère servir qu'aux petites profondeurs, basé

qu'il est sur la diminution de volume de l'air comprimé: cette diminution qui est en progression géométrique quand la profondeur croît en progression arithmétique interdit l'emploi de ce genre d'appareils pour les profondeurs dépassant 400<sup>m</sup> à 500<sup>m</sup>.

On a essayé des sondeurs portant des manomètres métalliques enregistreurs: ces appareils sont compliqués, coûteux; ils exigent une manœuvre assez longue pour être fermés hermétiquement avant l'immersion, et, de plus, la faible étendue de l'échelle (6cm environ) ne permet qu'une précision relative assez faible.

J'ai pensé recourir au phénomène de la compression en comprimant, non plus de l'air, mais de l'eau, dont la compressibilité est à peu près constante, ce qui conserve une sensibilité à peu près uniforme à toutes les profondeurs.

A cet effet, j'ai constitué un piézomètre formé d'un réservoir terminé, vers le bas, par une longue tige divisée, d'un demi-millimètre de diamètre intérieur; l'appareil étant plein d'eau, est en communication, par sa partie inférieure, avec un réservoir latéral contenant du mercure et ouvert librement pour subir la pression due à la profondeur atteinte. L'intérieur du tube est argenté et il porte extérieurement une division en millimètres. Tout l'appareil a 25<sup>cm</sup> de long.

Quand on descend l'instrument ainsi disposé à une certaine profondeur, la pression s'exerce sur le mercure du réservoir latéral : celui-ci comprime l'eau dans le réservoir supérieur, et cette compression se traduit par une ascension du mercure dans le tube divisé. Le mercure ronge l'argenture jusqu'au point où il s'arrête et cela permet, à la remontée, de connaître la compression réalisée, c'est-à-dire la profondeur atteinte.

On pourrait graduer cet appareil en calculant la compression d'après les données des coefficients de compressibilité de l'eau, du verre et du mercure : le calcul est long et les résultats en sont incertains, à cause même de l'incertitude qui affecte les valeurs numériques de ces coefficients. J'ai préféré le graduer directement par l'expérience, à l'aide d'une presse hydraulique qui existe à l'Institut océanographique, et qui est munie d'un manomètre dont les indications sont exactes à 1 le près, ce qui correspond à 10 d'eau. Voici quelques nombres relatifs à une série de compressions faites à la température de 17°, 5:

## SÉANCE DU 18 MAI 1914.

	Lecture		Lecture
Pressions.	de la tige.	Pressions.	de la tige.
kg		kg	
0	7,5	390	· · 71
108	+ 18	395	72
153	+ 28	442	79
200	+37	$565\ldots\ldots$	94
205	+38	575	95
310	+58		

ce qui équivaut à l'immersion à 5700<sup>m</sup> environ.

La courbe des compressibilités est donc une courbe à faible courbure, et la sensibilité est pratiquement constante. Il n'y a, dans ces conditions de graduation, qu'à faire subir à l'indication de l'appareil la correction de dilatation thermique, à l'aide de la température rapportée par un thermomètre fixé à côté du sondeur.

Il est à remarquer que cet appareil est très simple. L'argenture du tube se fait en quelques minutes. De plus, son prix de revient est insignifiant. Enfin, et ceci est un avantage considérable, sa sensibilité peut être rendue aussi grande qu'on le désire : il n'y a qu'à augmenter le volume du réservoir supérieur contenant l'eau et diminuer le diamètre du tube divisé en augmentant sa longueur.

Dans les appareils qui seront construits pour les sondages profonds, la tige aura 30° et l'on aura deux piézomètres: un destiné aux profondeurs de 0 à 4000°; l'autre de 4000° à 8000°. Pour celui-ci, un réservoir intermédiaire, soufflé sur le bas de la tige, recevra le volume de mercure chassé par la compression jusqu'à 4000°, et le mercure ne commencera à monter dans la tige divisée qu'à partir de cette profondeur.

L'appareil est, en somme, aussi maniable qu'un thermomètre de profondeur: enfermé, comme lui, dans un tube de cuivre percé de trous, il n'est pas plus fragile et rapporte une indication de la profondeur complètement indépendante de la courbure de la ligne de sonde, et exacte à ± 10<sup>m</sup> près.

MÉTÉOROLOGIE. — Sur un enregistreur de l'intensité des chutes de pluie.

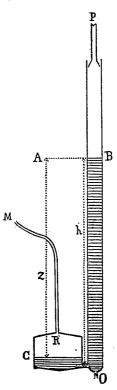
Note de M. Ernest Esclangon, présentée par M. J. Violle.

L'intensité des chutes de pluie est parfois importante à connaître dans les circonstances les plus diverses. On peut évidemment la déduire de tout appareil totalisateur donnant la quantité totale d'eau tombée, en fonction

du temps et à partir d'une certaine origine. Sous cette forme, la méthode est peu sensible et conduit à des déterminations peu précises.

L'appareil suivant permet une observation facile et l'enregistrement régulier de cet élément météorologique, au moins pour les intensités de pluie un peu fortes, les plus intéressantes à connaître.

Il se compose d'un tube BO, recevant directement en P l'eau d'un pluvio-



mètre à large surface. En O est percée une ouverture de faible diamètre par où peut s'écouler l'eau arrivant en P.

Si l'on a donné à l'ouverture O un diamètre convenable (en tenant compte aussi bien de la surface du pluviomètre que des intensités de pluie réellement observables), pour une intensité donnée le niveau s'élève dans le réservoir OB, jusqu'à un certain niveau B, pour lequel la vitesse d'écoulement en O est égale à la vitesse d'arrivée en P (¹). La différence de

<sup>(1)</sup> Si l'ouverture était de très faible diamètre, la différence de niveau OB serait sensiblement proportionnelle à l'intensité; si elle était large, elle deviendrait plutôt proportionnelle à son carré; la loi sera généralement intermédiaire et devra être déterminée empiriquement par expérience directe. Il y a intérêt toutefois à utiliser des pluviomètres de très grande surface, au besoin même des toits ou portion de toits

niveau OB peut donc servir de mesure à l'intensité de la chute de pluie (').

Pour rendre l'observation plus facile et en permettre d'une manière simple l'enregistrement régulier, le tube OB communique par sa partie inférieure avec un réservoir R contenant de l'air et communiquant par le tube fin M avec un manomètre qui peut ainsi être placé à une certaine distance de l'appareil. Quand l'eau s'élève en OB au début d'une chute de pluie, l'air contenu en R, primitivement à la pression atmosphérique, se comprime et son excès de pression sur celle-ci est mesuré par la différence de niveau z, très voisine de h si l'on a soin de donner au réservoir R une large section S et une faible hauteur. Cet excès z, fonction également de l'intensité de chute, est évalué et enregistré par un manomètre approprié quelconque, en communication par le tube M avec le réservoir R.

Il est facile de voir que cet excès z est pratiquement indépendant des variations de la pression atmosphérique, aussi bien que des variations de température.

Soient en effet:

V le volume de l'air enfermé, à la pression H (exprimé en colonne d'eau) et à la température ι, dans le réservoir R, au début d'une chute de pluie;

S la section du réservoir R;

H' et t' la nouvelle pression barométrique et la nouvelle température au moment de l'observation où h (fonction de l'intensité) mesure le niveau B dans le récipient OB; se la différence des niveaux en B et C.

On a, en posant

$$\begin{split} \rho &= \frac{\mathbf{I} + \alpha \, t'}{\mathbf{I} + \alpha \, t}, \qquad \alpha = \frac{\mathbf{I}}{273}, \\ z &= h + \frac{(\mathbf{H}' + h)}{2} \\ &\times \left\{ \sqrt{\left[\mathbf{I} + \frac{\mathbf{V}}{\mathbf{S}(\mathbf{H}' + h)}\right]^2 - \frac{4\mathbf{V}}{\mathbf{S}(\mathbf{H}' + h)} \frac{(\mathbf{H}' + h - \rho \, \mathbf{H})}{(\mathbf{H}' + h)}} - \left[\mathbf{I} + \frac{\mathbf{V}}{\mathbf{S}(\mathbf{H}' + h)}\right] \right\}, \end{split}$$

très inclinés de manière à éviter l'emploi d'ouvertures trop capillaires, dans lesquelles la vitesse d'écoulement devient, pour un niveau donné, trop dépendante de la température. Dans l'appareil étudié expérimentalement, le tube OB a 25mm de diamètre, 2m de hauteur; l'orifice O, taillé en mince paroi, mesure 2mm de diamètre. Le réservoir R a 60mm de diamètre, 70mm de hauteur. La surface pluviométrique a 4m². Cet appareil permet d'observer des intensités de chute variant entre 1mm et 15mm à l'heure. En remplaçant l'orifice O de 2mm par un autre de 6mm de diamètre, les intensités peuvent varier entre 15mm et 135mm à l'heure. Avec ces orifices, la hauteur h est sensiblement proportionnelle au carré de l'intensité. Deux appareils en cascade sont nécessaires pour évaluer des intensités de chute variant de 1mm à 100mm à l'heure.

(1) L'eau contenue en OB sert en quelque sorte de volant vis-à-vis des variations trop rapides d'intensités, variations dont l'observation et l'enregistrement seraient d'ailleurs impossibles; l'inertie du « volant » sera d'autant plus grande que la section du tube OB sera elle-même plus grande.

ou, en tenant compte de ce fait que  $\frac{V}{S(H'+h)}$  est une quantité très petite (1) avec la disposition indiquée,

$$z = h - \frac{\mathbf{V}}{\mathbf{S}(\mathbf{H}' + h)} [h + \mathbf{H}' - \mathbf{H} - \alpha \mathbf{H}(t' - t)],$$

ou encore

$$z = h - \frac{\mathbf{V}}{\mathbf{S}(\mathbf{H} + h)} h - \frac{\mathbf{V}}{\mathbf{S}(\mathbf{H} + h)} [\mathbf{H}' - \mathbf{H} - \alpha \mathbf{H}(t' - t)].$$

La quantité  $\frac{V}{S(H+h)}$  étant très petite, la troisième des quantités du second membre, où figurent les expressions elles-mêmes trop petites H'-H et  $\alpha H(t'-t)$ , est entièrement négligeable.

Dans tous les cas, l'eau qui s'écoule de l'appareil peut être recueillie à la manière ordinaire et totalisée suivant les méthodes habituelles.

MÉTÉOROLOGIE. — Sur la prévision du temps. Note de M. Gabriel Guilbert, présentée par M. J. Violle.

J'ai l'honneur de soumettre à l'Académie les résultats d'une longue série de prévisions établies selon les règles de ma Nouvelle méthode de prévision du temps (²) fondée sur l'observation du vent, tant dans sa direction relativement aux centres cycloniques et anticycloniques, que dans sa vitesse relativement au gradient barométrique, d'après le principe suivant:

La variation de pression est déterminée 24 heures d'avance par la direction et la vitesse actuelles du vent de surface.

Il importait de soumettre cette proposition au contrôle d'une expérience prolongée.

Or, depuis le 1<sup>er</sup> octobre 1912, il m'a été donné de pouvoir publier dans un grand journal parisien mes prévisions du temps. Relativement à la hausse et à la baisse du baromètre, sur l'Europe entière, et à l'avenir des dépressions, ces prévisions sont aujourd'hui au nombre de 9000 environ. J'ai pu, dans ce genre de prévisions, désigner parfois les points, ou les régions limitées, sur lesquels devaient avoir lieu le lendemain la hausse ou la baisse barométrique maximum, en indiquant la valeur approximative, en millimètres, de ce maximum.

<sup>(1)</sup> Cette quantité est égale en effet au rapport du volume V à celui d'une colonne d'eau ayant une section égale à celle du récipient R et une hauteur dépassant 10<sup>m</sup>.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 112, 1891, p. 1206, et t. 136, 1903, p. 1443.

Malgré les conditions défectueuses dans lesquelles je me trouve, travaillant en dehors de tout observatoire et privé des dépêches météorologiques du matin les dimanches et jours de fête (62 ou 63 jours par an), j'ai vu mes prévisions relatives aux variations de pression se réaliser dans la proportion de 86 pour 100. Celles qui concernaient particulièrement l'avenir des cyclones (déplacement, creusement, comblement, disparition) ont eu 89 pour 100 de succès. Et la discussion des insuccès montre que ceux qui sont réellement imputables aux règles de la méthode ne dépassent pas 2 à 3 pour 100 : la méthode se vérifierait donc 97 à 98 fois sur 100.

Cela ne veut point dire que, pratiquement, la prévision puisse obtenir un pourcentage aussi élevé, et pour plusieurs raisons.

Les unes pourraient être atténuées, telles que l'espacement trop grand des stations d'observation en certaines régions de l'Europe (¹), le manque presque complet de renseignements relativement à l'état de l'atmosphère sur l'Océan (²), l'inexactitude de certaines dépêches (³).

Les autres sont plus difficiles à vaincre, telle l'application simultanée de plusieurs des règles de la méthode: par exemple, des dépressions multiples existent au même jour sur l'Europe, l'étendue et la situation exacte des zones de hausse, dues à des vents convergents, et des zones de baisse, dues à des vents divergents, resteront indécises en diverses régions limitées; les zones s'enchevêtreront; la ligne de variation nulle sera incertaine et irrégulière. Il est d'ailleurs presque impossible de prévoir, par la méthode seule, la formation, sur place ou près des côtes, de certaines bourrasques, comme celle du 20 mars dernier. En d'autres jours, assez nombreux encore, le peu de vitesse des vents divergents ou convergents laisse le météorologiste sans bases suffisantes. Et cependant la prévision doit se faire!

Passons maintenant à la prédiction du temps, dans le sens le plus large du mot : état du ciel, température, pluie, orages, brouillards, gelées blanches, vent (direction et force selon les régions). Ces phénomènes ont été prévus chaque jour en même temps que la variation de pression, à laquelle ils se rattachent intimement, avec une probabilité supérieure à 80 pour 100.

<sup>(1)</sup> Les Iles Britanniques ne transmettent les observations que de 6 stations; 9 au moins seraient nécessaires. En Russie, dans les Balkans, le manque d'observations est encore plus grand.

<sup>(2)</sup> L'extension de la télégraphie sans fil, déjà réalisée en Angleterre, remédiera bientôt à cette importante lacune.

<sup>(3)</sup> Les erreurs de transmission pourraient sans doute être diminuées.

## ACADÉMIE DES SCIENCES.

La vérification de toutes nos prévisions a donné, pour le dernier semestre d'hiver, une moyenne globale de 86 pour 100 de succès, qui se répartissent ainsi :

Octobre 1913	85 pour 100
Novembre »	83 »
Décembre »	89 »
Janvier 1914	87 »
Février »	86 »
Mars »	87 »
Moyenne	86 pour 100

Un tel pourcentage n'avait jamais été atteint, avant 1913, dans aucun Bureau central météorologique.

En résumé, nous pouvons considérer comme établis par l'expérience les faits suivants :

- 1º L'avenir des bourrasques peut être prévu 24 heures d'avance, avec une probabilité de 89 pour 100;
- 2º La variation de pression peut être déterminée, d'un point central tel que Paris, pour les diverses régions de l'Europe, avec une proportion de succès voisine de 86 pour 100;
- 3º Les variations corrélatives du temps seront prévues avec une probabilité un peu moindre, mais supérieure à 80 pour 100.

Il paraîtra sans doute que ces résultats, hier encore regardés comme impossibles, au moins quant à la prévision des variations de pression, sont favorables aux idées que nous soutenons depuis 24 ans.

A 16 heures et demie, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 17 heures et quart.

G. D.

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 25 MAI 1914.

PRÉSIDENCE DE M. P. APPELL.

# MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le Président annonce à l'Académie qu'en raison des fêtes de la Pentecôte, la séance du lundi 1er juin est renvoyée au mardi 2 juin.

CRISTALLOGRAPHIE. — Contribution à l'étude du polymorphisme.

Note de M. Fred. Wallerant.

Cette Note ne comprend que l'étude expérimentale de certaines transformations polymorphiques encore inconnues; les considérations théoriques qui s'en peuvent déduire feront l'objet d'une autre Note.

Acide malonique. — Ce corps est trimorphe, sa forme stable à la température ordinaire est triclinique; si on la chauffe elle passe, par transformation indirecte, à la température de 94°, à une forme monoclinique moins biréfringente. Si on laisse refroidir cette dernière, il y a toujours surfusion cristalline et l'on voit apparaître une troisième forme, instable à toutes les températures.

Cette transformation est directe, et le plan de symétrie des cristaux monocliniques devient un plan de macle pour de nombreuses lamelles hémitropes. Ces cristaux tricliniques sont positifs au point de vue optique et se transforment à la longue en d'autres cristaux de la première forme.

Camphre monochloré. — Les cristaux de ce corps sont, à la température ordinaire, monocliniques avec un angle des axes assez grand. Ils deviennent

C. R., 1914, 1° Semestre. (T. 158, N° 21.)

cubiques à 70°. Sa transformation, réversible, se fait avec une vitesse notable, sans surfusion, ni surchauffe cristalline.

Cinnamate de benzyle. — Le corps fondu reste à l'état surfondu. Si on le refroidit au moyen de chlorure d'éthyle, on voit se former des cristaux à section losangique, monocliniques, quasi ternaires et positifs. Ces cristaux sont instables à toutes les températures. Puis apparaît une forme stable, en sphérolites, biaxe et plus biréfringente que la précédente. Celle-ci ne se transforme pas précisément au contact de la forme stable, mais elle se redissout.

Benzaldoxime. — Surfondu et refroidi par le chlorure d'éthyle, ce corps donne naissance à des cristaux instables, biaxes, très biréfringents, qui fondent quand la température s'élève. Ce n'est qu'après la dissolution qu'apparaissent les cristaux stables qui sont biaxes, positifs et beaucoup plus biréfringents que les premiers.

Paratolylphénylcétone. — Sa forme stable est quasi uniaxe et négative. Sa forme instable, obtenue par surfusion, est biaxe à axes écartés, positive. Les deux formes peuvent rester en contact assez longtemps.

Trinitrométacrésol. — Forme stable, jaune brun, dichroïque, biaxe, négative, souvent trouble. Forme instable très limpide, moins biréfringente, biaxe, positive. Les deux formes apparaissent en même temps dans le liquide surfondu et, à la température ordinaire, elles peuvent s'accroître au contact l'une de l'autre. La température indifférente est voisine de 20°, car il faut chauffer légèrement la forme instable pour déterminer sa transformation.

OCÉANOGRAPHIE. — Sur la troisième campagne de l'Hirondelle II (26° de la série complète). Note de S. A. S. Albert, Prince de Monaco.

La croisière de 1913, commencée le 22 juillet au Havre, s'est terminée le 10 octobre à Monaco. Cette fois, je voulais poursuivre deux objets principaux dont l'un comprenait l'extension de mes recherches océanographiques jusqu'au voisinage de l'Amérique du Nord, avec un armement très supérieur à celui que j'employais dans les mêmes parages, avec l'Hirondelle I, en 1887, et dont je présentais les résultats à l'Académie voilà 26 ans; mon deuxième but comprenait la recherche spéciale des Céphalopodes abyssaux

qui semblaient devoir être abondants aux niveaux profonds dominés par les bancs de Terre-Neuve où certaines espèces des niveaux supérieurs foisonnent, et aussi parce que, d'autre part, on y avait déjà constaté l'apparition d'espèces géantes appartenant aux abîmes. Mais le résultat obtenu dans la poursuite de ce deuxième but n'a pas été celui qu'on attendait, et les niveaux profonds explorés dans la Fosse de Sigsbee, au large de l'île de Sable ou de la Nouvelle-Écosse, m'ont donné, cette première fois, peu d'informations intéressantes sur le groupe de Céphalopodes habitant les profondeurs.

En revanche les perfectionnements apportés aux engins qui nous servent pour les recherches bathypélagiques et pour la mesure exacte des niveaux explorés dans chaque opération, nous ont permis d'établir plus de précision dans un fait considérable souvent signalé par moi et qui projette une lumière nouvelle sur la physiologie des animaux de la région profonde. Un bathomètre enregistreur construit par Schäffer et Budenberg à Magdeburg et l'emploi d'une traction méthodique spéciale contrôlée par cet instrument nous ont confirmé que certains organismes, et notamment des poissons, recherchés autrefois seulement pendant le jour, et qui n'étaient trouvés dans ces conditions que si le filet descendait au moins à 1000<sup>m</sup>, sont obtenus communément à 200<sup>m</sup> quand on les recherche pendant la nuit. Il reste à savoir comment cette différence de 100<sup>atm</sup> ou au delà peut être tolérée au cours d'oscillations diurnes et nocturnes incessantes.

Devant ce problème, il me vient à l'esprit que, d'autre part, nos recherches dans la profondeur nous ont fait connaître, ces dernières années, les changements de niveau imposés à l'habitat de certains organismes selon différentes périodes de leur état larvaire ou de leur forme terminale; et je pose, pour ceux qui, dans cette deuxième période, ne sont pas contraints à une résidence littorale, l'hypothèse que leur constitution garde une élasticité provenant des formes diverses par lesquelles ils ont passé en séjournant à des niveaux très différents.

Voici donc un élément nouveau à introduire dans l'étude de la loi qui gouverne cette marée verticale engendrée par une influence très puissante de la lumière sur toute une faune précédemment considérée comme ne pouvant osciller qu'entre des limites restreintes par la pression et la décompression. Cette fois, mes opérations contrôlées avec un bathomètre excellent, ont fourni la courbe précise des niveaux parcourus. Dès lors nous pouvons établir quelle longueur de câble il faut filer et quelle vitesse de traction il faut donner à un filet d'une résistance déterminée, pour le

faire travailler à une profondeur voulue. Et nous avons pu constater certains effets ignorés qui se produisent dans une opération de ce genre par

l'ensemble des forces développées.

Ainsi, le filet descendu verticalement à la profondeur fixée pour l'exploration commence par se rapprocher très vite de la surface quand le navire est mis en marche. Mais bientôt le câble d'acier avec son poids considérable forme une chaînette en luttant avec l'inertie de l'engin. Si l'on stoppe le navire périodiquement afin de maintenir la marche du filet au voisinage de la profondeur fixée, on trouve que la résistance de l'engin, dont l'ouverture se tourne alors vers le bas par l'entraînement de la chaînette, ralentit cette descente comme le ferait un parachute, au point de la prolonger pendant des heures, tandis que le jugement de l'opérateur peut s'égarer jusqu'à laisser le filet atteindre le fond même de la mer et s'envaser avec sa récolte fragile.

L'instrument qui permet ces observations grâce auxquelles nous pouvons aujourd'hui mener les recherches bathypélagiques en leur faisant parcourir un niveau constant est formé par un manomètre enregistreur installé dans une coquille métallique bivalve, et dont le mouvement d'horlogerie ainsi que la feuille d'enregistrement sont protégés par un boulonnage très puissant contre la pénétration de l'eau. Cet appareil, que nous expérimentons et que nous retouchons depuis plusieurs années pour obtenir de lui une étanchéité permettant de le faire fonctionner à des profondeurs de plus en plus grandes, vient de nous livrer des résultats satisfaisants jusqu'à la profondeur de 2000<sup>m</sup>, et nous aurions sans doute constaté le même succès beaucoup au delà de ce point si le bathomètre ne nous avait pas été

enlevé par un accident.

Considérant, à la suite de ces recherches, que l'évaluation d'une profondeur explorée par des expéditions antérieures avec un filet analogue aux miens, mais sans contrôle précis, a toujours été portée au-dessus de sa véritable valeur, je me suis borné cette fois encore, malgré le progrès obtenu avec le bathomètre en question et je continuerai jusqu'à ce que d'autres progrès auxquels nous travaillons nous permettent, prochainement peut-être, d'éliminer les dernières causes de doute, à mentionner, pour le traînage des filets bathypélagiques, les limites extrêmes mais certaines de son parcours.

Pour ce qui regarde la nouveauté des formes recueillies au cours de ces recherches ma dernière campagne n'a livré que peu de résultats, et l'uniformité de la faune bathypélagique dans l'Atlantique Nord paraît s'établir mieux chaque année avec le perfectionnement de nos moyens d'investigation, perfectionnement dû surtout aux efforts du lieutenant de vaisseau Bourée plus spécialement chargé de ces questions pendant mes croisières.

Le filet vertical Richard de grande ouverture a donné une belle récolte en descendant à 2000<sup>m</sup> sur un point situé entre l'Amérique et les Açores, d'où il a rapporté des spécimens nombreux appartenant à plusieurs groupes, notamment un Amphipode nouveau et un autre dont le genre était connu seulement dans l'océan Indien et l'océan Pacifique; avec cela beaucoup de Crustacés, de Némertes et de Chétognathes.

Le filet Bourée en vitesse, lancé de o<sup>m</sup> à 4000<sup>m</sup>, muni du bathomètre de Schäffer, a fourni les plus beaux résultats de cette croisière. Parmi eux je citerai de grandes Méduses de la profondeur (Atolla et Periphylla), le plus grand spécimen connu (111<sup>mm</sup>) d'un Crustacé schizopode Thysanopoda cornuta) dont on ne connaît qu'une douzaine d'exemplaires. Un Crustacé amphipode nouveau et très grand aussi (Lanceola) de 55<sup>mm</sup>. Un nombre de Crustacés Gennadas tellement considérable qu'on a pu les utiliser à table. Un certain nombre de Céphalopodes plus ou moins lumineux dont un magnifique Chiroteuthis Lacertosa très peu connu, long de 1<sup>m</sup>, et d'autres encore fournissant une indication utile pour la distribution géographique.

Les Poissons constituent avec les Céphalopodes la majeure partie des récoltes du filet Bourée qui, progressivement, nous apprennent que telle ou telle espèce considérée comme très rare jadis, lorsque les opérations n'étaient pas multipliées sur des points ou à des niveaux très divers, est en réalité commune dans certaines régions. Le chalut à étriers qui servit trois fois a rapporté de la fosse Sigsbee, où il atteignit le niveau de 5270<sup>m</sup>, un nombre d'animaux qui montre combien certaines formes peuvent prospèrer à des profondeurs considérables, notamment de nombreux tubes vides ou habités d'une Annélide (Samythopsis Grubei) connue seulement par un spécimen que le Challenger recueillit dans le Pacifique à la profondeur de 4000<sup>m</sup>. D'autres Annélides, mais très banales et connues jusqu'ici de faibles profondeurs, remontèrent également de la fosse Sigsbee nous donnant la surprise de les voir habiter un niveau tellement bas.

Certaines recherches appartenant à la Physiologie et commencées pendant la campagne précédente par M. Albert Ranc, préparateur à la Sorbonne, ont été reprises cette année. Ce savant prélevait des échantillons de sang et de tissu hépatique chez différents animaux capturés; maintenant il fait l'analyse chimique de ces documents pour apporter une contribution à

l'étude de la fonction glycogénique et de la glycémie protéidique chez les animaux marins. M. Ranc a, en outre, déterminé la teneur en sucre libre du sang exprimée en gramme de glucose pour 1000 cm<sup>3</sup> de sang, et qui est de 0<sup>5</sup>, 50 chez Raia batis, de 0<sup>5</sup>, 34 chez Raia sp., de 0<sup>5</sup>, 73 chez Mustelus vulgaris, de 0<sup>5</sup>, 76 chez Gadus Eglefinus, de 0<sup>5</sup>, 61 chez Urophysis, de 0<sup>5</sup>, 82 chez Thalassochelys Caretta.

Les opérations océanographiques réalisées pendant cette campagne forment le total suivant qui s'applique à la Méditerranée comme à l'Atlantique, depuis Monaco jusqu'à New-York et au Canada:

12 sondages en eau profonde atteignant 5270<sup>m</sup>; 3 prises d'échantillon d'eau et de température ne dépassant pas 2644<sup>m</sup>;

4 lancements de chalut divers, jusqu'à 5270m;

7 descentes de palancres jusqu'à 1690m;

10 opérations avec les filets bathypélagiques de Richard et de Bourée jusqu'à 4000<sup>m</sup>;

147 opérations avec le filet étroit de Richard pour l'observation du Plankton de surface;

14 opérations de haveneau dont une sous projecteur;

4 poses de trémails côtiers.

Si, dans une croisière plus longue, j'exécute parfois, aujourd'hui, moins d'opérations qu'autrefois pendant une expédition plus courte, c'est parce que le nombre total des stations que j'ai faites pour mes recherches d'océanographie s'élevant à plus de 3500 pour l'Atlantique Nord, la connaissance que j'ai acquise de cet océan m'oblige à étendre le champ de ces opérations et à grandir l'importance de quelques-unes; à scruter plus intimement certaines questions et à combler des lacunes qui restent dans l'espace ou dans les faits.

MM. le lieutenant de vaisseau Bourée, le D<sup>r</sup> Jules Richard, Albert Ranc et Louis Tinayre constituaient le personnel attaché aux travaux scientifiques.

#### COMMISSIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'une Commission qui sera chargée de dresser la liste des candidats à la place de Secré-

taire perpétuel pour les Sciences physiques, vacante par le décès de M. Ph. van Tieghem.

Cette Commission, qui se réunira sous la présidence de M. le Président de l'Académie, doit comprendre six membres de la Division des Sciences physiques.

MM. A. GAUTIER, BARROIS, GUIGNARD, TH. SCHLESING Père, PERRIER, GUYON réunissent la majorité des suffrages.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection de trois membres de la Commission du Fonds Bonaparte, en remplacement de MM. G. Lippmann, E. Picard et A. Gautier:

MM. Darboux et Violle, pour les Sciences mathématiques; M. Haller, pour les Sciences physiques, réunissent la majorité des suffrages.

En conséquence, la Commission du Fonds Bonaparte pour 1914, qui sera présidée par le Président de l'Académie, comprendra : M. le prince Bonaparte, comme Membre de droit; MM. Darboux, Violle, Villard, pour les Sciences mathématiques; MM. Perrier, Guignard, Haller, pour les Sciences physiques; M. Adolphe Carnot, pour les Académiciens libres.

# ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Correspondant pour la Section d'Anatomie et Zoologie, en remplacement de Lord Avebury, décédé.

Au premier tour de scrutin, le nombre de votants étant 40,

M. Jacques Loeb	obtient	35	suffrages
M. Oscar Hertwig	»	3	»
M. Richard Hertwi	g »	2	'n

M. JACQUES LOEB, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est élu Correspondant de l'Académie.

#### CORRESPONDANCE.

Le Comité du monument élevé a la mémoire de Marey invite l'Académie à se faire représenter à l'inauguration, qui aura lieu le mercredi 3 juin, dans le jardin de l'Institut Marey.

M. le Ministre du Commerce et de l'Industrie, des Postes et Télégraphes communique à l'Académie deux Rapports sur les constatations faites à l'occasion de coups de foudre.

(Renvoi à la Commission des Paratonnerres.)

- M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :
- 1º J. Dejerine. Sémiologie des affections du système nerveux. (Présenté par M. Guyon.)
- 2º L. Vennin et G. Chesneau. Les poudres et explosifs et les mesures c'e sécurité dans les mines de houille. (Présenté par M. H. Le Chatelier.)
- 3° La Carte internationale du monde au millionième et la Conférence de Paris (10-18 décembre 1913), par Emm. de Margerie. (Présenté par M. Ch. Lallemand.

ASTRONOMIE. — Observations de la comète Zlatinsky (1914b), faites à l'équatorial coudé de l'Observatoire de Nice. Note de M. A. Schaumasse, présentée par M. A. Bassot.

Dat		Temps moyen			Nombre de		Log. fact.	Déclinaison	Log. fact.	
	.es. 14.	de Nice.		$\Delta \Omega$ .	comp.	Æ apparente.	parall.	apparente.	parall.	
Mai	18	h m s	s 1.21,71	-3'.42",4	15:10	4. o.59,44	9,651	+49.46. o,5	0,877	1
			-0.28,79			4.25.21,04	9,665	+49.10.58,3	0.870	2
			-2.4,98			4.49.54,88	9,697	+48.10.44,8	0.850	3
			-2.15,96			5.14.41,56	9,682	+46.43.22,7	0,854	4
			-0.16,61			5.38. 9,39	9,701	+44.52.56,2	0.833	5
			-1.40,07			6. o. o,88	9,723	+42.42.40,9	0,794	6

#### Positions des étoiles de comparaison.

	-		Réduction		Réduction	
*.	Gr.	A moyenne 1914,0.	au jour.	Déclin. moyenne 1914,0.	au jour.	Autorités.
ı	0.	4. 2.21,47	-o,32	+49.49.33,5	+ 9,4	Rapporté à Bonn, 3394
2		4.25.50,01	-o, 18	+49.6.43,4	+10,3	A.G., Bonn, 3662
3	-	4.51.59,84	+0,02	+48.12.45,5	+11.,1	A.G., Bonn, 3986
4		$5.16.5_7, 3_7$	+0,15	+46.42.38,6	+11.5	A.G., Bonn, 4397
5		5.38.25,70	+0.30	+44.48.5,5	+11,6	A.G., Bonn, 4689
$6.\dots$	7, 2	6. 1.4o.51	+0,44	+42.40.33,2	$\tilde{c}_{i1}+$	A.G., Bonn, 5005

Remarques. — Mai 18. — Comète de 6° grandeur, vaguement ronde, de 2',5 de diamètre, avec condensation centrale diffuse, mal définie, qui ressort assez bien. On n'aperçoit pas de trace d'allongement.

Mai 20. — L'éclat de la comète a beaucoup augmenté depuis hier, le noyau est aujourd'hui bien défini de 7° grandeur; il est entouré d'une nébulosité brillante, d'éclat assez uniforme, plus développée vers le Nord-Est et de 5' à 6' d'étendue. On soupçonne la naissance d'une aigrette vers la direction 30°. La comète est aperçue à l'œil nu.

Mai 21. — Aujourd'hui on voit nettement l'aigrette soupçonnée hier vers la direction 30°; on l'aperçoit avec l'oculaire chercheur sur une longueur de près de 2°.

Mai 22. — On aperçoit difficilement l'aigrette signalée le 21. La nébulosité a seulement 3' environ de diamètre. En éclairant le champ, la comète disparaît avant l'étoile de comparaison de 8°,7 grandeur.

Mai 23. — L'aigrette est encore visible très difficilement. L'éclat de la comète paraît décroître assez vite, on n'a pu l'apercevoir à l'œil nu.

# ASTRONOMIE. — Le problème des petites planetes. Note de M. Louis Fabry, présentée par M. B. Baillaud.

Donner des positions des petites planètes suffisamment exactes pour permettre, à chaque opposition, de retrouver et reconnaître ces astres sans difficulté est un problème qui préoccupe depuis longtemps les astronomes. Je viens d'essayer deux solutions dont les premières applications ont donné de bons résultats.

La première solution consiste à négliger les perturbations du mouvement elliptique et à baser le calcul de l'orbite sur quatre observations qui ne soient ni trop rapprochées ni trop éloignées; on les prendra par exemple dans deux oppositions successives, mais non pas dans quatre oppositions différentes. J'ai donné, dans le Bulletin astronomique de l'Observatoire de Paris, du mois de février 1914, une méthode pour faire ce calcul. Cette méthode appliquée par M. Henri Blondel à la planète (39) Julia, au moyen des observations faites à Marseille par M. Coggia en 1911 et 1913, a fourni une nouvelle orbite sur laquelle l'éphéméride de 1914 a été basée (Bulletin astronomique de janvier). Au moyen de cette éphéméride la planète a été observée par les observatoires d'Alger et de Johannesburg; elle était trop australe pour être observée en Europe. L'écart entre le calcul et l'observation est presque nul (inférieur à 0<sup>m</sup>, 1) en ascension droite et 1' seulement en déclinaison.

La seconde solution du problème consiste à calculer l'orbite au moyen de quatre observations prises dans quatre oppositions différentes; mais en tenant compte des perturbations produites par Jupiter, au moyen d'un calcul approché basé sur des orbites circulaires, sans inclinaison. Ces perturbations dans les orbites circulaires peuvent être mises en Tables numériques dressées à l'avance, comme je l'ai montré récemment avec M. Henri Blondel dans un Mémoire publié par les Annales de la Faculté des Sciences et de l'Observatoire de Marseille.

Un essai fait par moi-même sur la planète (308) Polyxo, au moyen d'observations prises dans plusieurs oppositions différentes, a encore donné un résultat satisfaisant. L'éphéméride pour 1914 déduite de l'orbite obtenue a été communiquée aux astronomes par le service des planètes que M. Bourget, directeur, centralise à l'Observatoire de Marseille. Avec cette éphéméride l'astre a été facilement retrouvé; l'écart observation — calcul n'est que o<sup>m</sup>, 1 en ascension droite et inférieur à 1' en déclinaison.

On pourrait supposer que les perturbations produites par Jupiter dans le mouvement elliptique des petites planètes sont assez faibles pour qu'on puisse relier entre elles, sans en tenir compte, même des observations très éloignées. Il n'en est rien; en général cela ne donne qu'un résultat médiocre; l'ellipse obtenue ainsi est défectueuse et les éphémérides qu'on en déduit donnent des écarts qui bientôt atteignent et dépassent 1°. Il est donc nécessaire, ou de ne pas se borner à observer les planètes au moment de l'opposition afin de pouvoir calculer les orbites sur un intervalle de temps qui ne soit pas trop considérable; ou de calculer les perturbations, au moins approximativement sur une orbite circulaire.

Remarquons encore que tous les éléments ne sont pas également variables : ce qui permet, lorsqu'on ne cherche pas une extrême précision, d'abréger les calculs. Ainsi le moyen mouvement n'étant soumis qu'à des

perturbations périodiques, on peut calculer une valeur moyenne sur un long intervalle et conserver ensuite cette valeur pour ne corriger que les autres éléments.

Les premiers essais des méthodes que je viens de signaler ont assez bien réussi pour qu'on puisse penser que, en attendant la construction des Tables de perturbations que d'autres astronomes se proposent de calculer, ces méthodes soient susceptibles de fournir, la première dans tous les cas, la seconde lorsque l'excentricité n'est pas trop grande, une assez bonne solution du problème des petites planètes.

ASTRONOMIE. — Observations de la nouvelle comète 1914 b (Zlatinsky), faites à l'Observatoire de Besançon, avec l'équatorial coudé. Note de M. P. CHOFARDET, présentée par M. B. Baillaud.

Dates. 1914.	Temps moyen de Besançon. A.M.	ΔQ.	Nombre de compar.	Ascension droite apparente.	Log. fact.	Dist. polaire	Log. fact. parallaxe. *
Mai 19				4.25.29,83	9,630	40.49.25,2	$\begin{array}{cccc} & & & & & \\ & 0,875_n & a & & \end{array}$
	9.38.54 - 1.55,90 +			4.50. 3,92	9,664	41.49.40,1	$0.856_n$ b
		1.58,7		5.14.20,84	9,692	43.15.11,2	$0.834_n$ c
» 22	. 9.21.13 -0.43,01 -0.43	0.50, 9	12.12	5.37.42,99	9,709	45. 4.46,o	$0.806_n$ d

#### Positions des étoiles de comparaison pour 1914,0.

*•	Gr.	Ascension droite moyenne.	Réduction au jour.	Dist. polaire moyenne.	Réduction au jour.	Autorités.
a	8,0	4.21.56,70	o, 20	40.57.36,6	— 10 <sup>"</sup> , 1	A.G. Bonn, 3627
b		4.51.59,84				
c	8,4	5.16.57,37	+o $,$ ı $5$	43.17.21,4	11,5	Id. 4397
d	8,7	5.38.25,70	+0.30	45.11.54,5	—ıı,6	Id. 4680

Le 19 mai, la comète apparaît avec une tête brillante, ronde, de 4' de diamètre, ayant une forte condensation centrale et un noyau bien défini, de 4" à 5" d'épaisseur, mais d'un éclat variable et très atténué. Une queue principale, peu lumineuse, mince et rectiligne, disparaît à 1° de la tête, par un angle au pôle voisin de 17°. La comète est estimée de 5° grandeur.

GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE. — Sur les surfaces engendrées de deux manières différentes par le mouvement d'une courbe indéformable. Note de M. L. BALLIF.

1. Dans la séance du 27 avril 1914, M. Bertrand Gambier a fait connaître des surfaces de l'espèce énoncée dans le titre. Il les obtient comme lieu d'une courbe arbitraire tracée sur un cylindre de révolution qu'on fait rouler sur un second cylindre de révolution. Étant déjà parvenu de mon côté à ce résultat, j'attendais pour le publier d'être en mesure de le compléter par les résultats qui vont suivre, lorsque s'est produite la Communication de M. Gambier (4).

Je ne reviendrai donc pas sur la matière même de cette Communication, mais j'indiquerai les cas suivants qui échappent à son domaine.

2. En premier lieu, un cône ayant pour base une spirale logarithmique possède, outre ses génératrices rectilignes, toutes ses sections parallèles à la base qui sont des spirales égales.

Cette propriété peut être généralisée pour ce que j'appellerai un hyperboloïde spiral, susceptible d'être défini de la manière suivante :

Prenons, dans deux plans parallèles, deux spirales logarithmiques égales, et sur elles deux points A et A' quelconques. En faisant tourner les rayons vecteurs OA, O'A', d'angles constamment égaux, la surface engendrée par la droite AA' possède la propriété d'être coupée par des plans parallèles aux plans de base suivant des spirales égales.

3. On peut généraliser les résultats indiqués tout d'abord de la manière suivante : Au lieu de tracer une courbe arbitraire sur le cylindre de révolution qu'on fait rouler sur un cylindre fixe, on peut prendre pour cette courbe une hélice. Si alors on appelle r la distance d'un point quelconque de cette hélice à l'axe du cylindre fixe, et si l'on fait correspondre à ce point celui situé, sur la même perpendiculaire à l'axe, à la distance R telle que

$$R = \varphi(r)$$

<sup>(1)</sup> Dans une lettre datée du 27 décémbre 1913, j'avais communiqué ces résultats et une partie de ceux qui vont suivre à M. G. Kœnigs, qui avait lui-même, dans la séance du 24 novembre, indiqué le rôle des mouvements doublement décomposables dans la question.

où  $\varphi$  représente une fonction arbitraire, les hélices vont toutes se transformer en des courbes égales, et quant à l'autre famille de courbes égales horizontales (qui sont des épi- ou hypocycloïdes) elles vont également se transformer en courbes égales. Nous avons donc ainsi une nouvelle solution dépendant d'une fonction arbitraire, et présentant par suite le même degré de généralité que celle qui résulte du roulement des cylindres.

4. Reprenons notre cône droit à base spirale logarithmique, c'est-à-dire tel que la normale issue du sommet au plan de base passe au pôle de celleci.

Appliquons la même transformation

$$R = \varphi(r)$$

par rapport à cette normale prise comme axe.

Toutes les spirales donnent des courbes égales.

Quant aux génératrices rectilignes elles ne donnent pas en général des courbes égales. Pour qu'il en soit ainsi il faut particulariser la fonction  $\varphi$  de façon qu'elle transforme en courbes égales des droites rencontrant l'axe. Sans avoir la solution générale de ce problème, nous en avons une solution particulière en évidence qui est

$$\varphi(r) \equiv \log r$$

puisqu'elle fait correspondre aux droites

$$r = \lambda x$$

les courbes

$$R = \log r = \log(\lambda x) = \log \lambda + \log x$$

qui sont des exponentielles égales et translatées de la quantité variable logλ.

Appliquons ceci au cône logarithmique, il se transforme en une surface dont un système de courbes égales (correspondant aux génératrices rectilignes du cône) est constitué par des courbes exponentielles.

L'autre famille de courbes égales est constituée par les transformées des spirales logarithmiques

$$r = e^{k\omega}$$
,

done

$$R = \log(e^{k\omega}) = k\omega$$

qui sont par suite des spirales d'Archimede.

5. Au lieu de faire reposer la transformation sur la distance r à un axe, on

peut concevoir une transformation analogue qui porte sur la distance z à un plan.

Si en particulier on effectue la transformation qui change z en logz, toutes les droites de l'espace se changent en des courbes planes égales qui sont des courbes exponentielles. Cette remarque est féconde en applications, car elle fait dériver de toute surface réglée une surface ayant une famille de génératrices égales.

Appliquons-la par exemple à un hyperboloïde spiral (ou à un cône spiral qui en est un cas particulier), en prenant le plan de transformation parallèle à ceux des spirales logarithmiques. Alors les spirales se transforment en spirales égales et les génératrices rectilignes en courbes exponentielles égales.

On peut encore l'appliquer aux surfaces réglées du second ordre, le plan de transformation étant quelconque. Les deux systèmes de génératrices rectilignes se transforment en deux familles égales d'exponentielles, et égales dans les deux systèmes, ce qui est assez remarquable.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur une équation fonctionnelle et les courbes à torsion constante. Note de M. W. de Tannenberg.

La détermination des courbes à tension constante, au moins d'une classe particulière d'entre elles, peut être rattachée à l'étude d'une équation fonctionnelle, à savoir l'équation

(I) 
$$f(x)f\left(\frac{1}{x}\right) + g(x)g\left(\frac{1}{x}\right) = 1.$$

1º Supposons trouvée l'expression générale des fonctions f(x), g(x) à coefficients réels

(1) 
$$f(x) = \sum A_p x^p$$
  $g(x) = \sum B_p x^p$   $(p = -n, ..., -1, 0, 1, ..., n)$ 

satisfaisant à l'équation (I) et considérons les courbes unicursales réelles définies par les équations

(C) 
$$\begin{cases} x + iy = 2f(\lambda)g\left(\frac{1}{\lambda}\right) & 1 + z = 2f(\lambda)f\left(\frac{1}{\lambda}\right) \\ x - iy = 2f\left(\frac{1}{\lambda}\right)g(\lambda), & 1 - z = 2g(\lambda)g\left(\frac{1}{\lambda}\right) \end{cases} \quad (\lambda = e^{it}),$$

où λ désigne une variable complexe de module égal à l'unité. Ces courbes sont tracées sur la sphère

$$x^2 + y^2 + z^2 = 1$$

et dépendent de (2n+1) paramètres. A chacune d'elles correspond une courbe à torsion constante, dont on peut obtenir *explicitement* les équations à l'aide des formules

$$(\Gamma) \begin{cases} X + iY = x + iy - 2 \int g^2 \left(\frac{1}{\lambda}\right) \varphi(\lambda) d\lambda, \\ Z = \int \left[\lambda f\left(\frac{1}{\lambda}\right) g\left(\frac{1}{\lambda}\right) \varphi(\lambda) + \frac{1}{\lambda} f(\lambda) g(\lambda) \varphi\left(\frac{1}{\lambda}\right)\right] dt = \int \Phi(\lambda) dt, \end{cases}$$

où φ(λ) est définie par

$$\frac{1}{2}\varphi(\lambda) = g(\lambda)f'(\lambda) - f(\lambda)g'(\lambda).$$

Des courbes  $\Gamma$ , qui ne sont pas en général unicursales, on peut déduire une infinité de courbes unicursales réelles à torsion constante. En effet si l'on change la fonction  $f(\lambda)$  en

$$f_1(\lambda) = \lambda^m f(\lambda),$$

m étant entier, l'équation (I) est encore vérifiée ; d'autre part les fonctions  $\varphi(\lambda)$  et  $\Phi(\lambda)$  se transforment en

$$\varphi_1(\lambda) = \lambda^m \varphi(\lambda) + 2m\lambda^{m-1} f(\lambda) g(\lambda),$$

$$\Phi_1(\lambda) = \Phi(\lambda) + 4m f(\lambda) f\left(\frac{1}{\lambda}\right) g(\lambda) g\left(\frac{1}{\lambda}\right).$$

Pour que l'expression nouvelle de X+iY soit algébrique, il suffit de choisir l'entier m de manière qu'aucun des dénominateurs  $\lambda^p$  de la fonction placée sous le signe d'intégration ne soit égal à l'unité. Enfin l'expression transformée de Z sera algébrique si dans  $\Phi_{\bullet}(\lambda)$  le terme indépendant de  $\lambda$  est nul. En liant le nombre m et les paramètres de  $\Gamma$  par une relation simple, on obtient donc une infinité de courbes réelles unicursales à torsion constante. dépendant de (2n+1) paramètres.

Le cas le plus simple dans cette théorie est celui où  $f(\lambda)$ ,  $g(\lambda)$  sont des polynomes du premier degré en  $\lambda$ . On retrouve alors des courbes obtenues depuis longtemps déjà par M. Fabry.

2º Quant à la recherche des fonctions f(x), g(x) ayant la forme (1) et

satisfaisant à l'équation (I), on peut l'effectuer en posant

$$f(x) + f\left(\frac{1}{x}\right) = 2 \operatorname{U}_{n} \qquad g(x) + g\left(\frac{1}{x}\right) = 2 \operatorname{V}_{n}$$

$$f(x) - f\left(\frac{1}{x}\right) = \left(x - \frac{1}{x}\right) \operatorname{R}_{n-1} \qquad g(x) - g\left(\frac{1}{x}\right) = \left(x - \frac{1}{x}\right) \operatorname{S}_{n-1} \qquad x + \frac{1}{x} = 2 \operatorname{y}$$

 $U_n$ ,  $V_n$ ,  $R_{n-1}$ ,  $S_{n-1}$  sont alors des polynomes entiers en y dont le degré est égal à l'indice. L'équation (I) se transforme en la suivante :

(II) 
$$U_n^2 + V_n^2 - (y^2 - 1)(R_{n-1}^2 + S_{n-1}^2) = 1.$$

Supposons un instant connue la solution la plus générale  $U_{n-1}$ ,  $V_{n-1}$ ,  $R_{n-2}$ ,  $S_{n-2}$ , de l'équation obtenue en changeant n en (n-1). Il est clair que les équations

(3) 
$$\begin{cases} U_n = y U_{n-1} + (y^2 - 1) R_{n-2} & R_{n-1} = U_{n-1} + y R_{n-2} \\ V_n = V_{n-1} & S_{n-1} = S_{n-2} \end{cases}$$

définissent des solutions de l'équation (II). On peut démontrer facilement qu'on obtient la solution la plus générale de cette équation en effectuant une substitution linéaire orthogonale sur les expressions (3) de  $U_n$  et de  $V_n$  et une autre substitution de même nature sur  $R_{n-1}$ ,  $S_{n-1}$ . On peut donc obtenir de proche en proche la solution de l'équation (II), car pour n=1 la solution est évidente.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur la série de Laplace. Note de M. T.-H. Gronwall, présentée par M. Émile Picard.

Soient  $f(\theta, \varphi)$  une fonction des coordonnées sphériques  $\theta, \varphi$ , absolument intégrable sur toute la sphère (au sens de Riemann; si l'on adopte la définition d'intégrale de M. Lebesgue, les théorèmes suivants cessent en général d'être vrais aux points d'un ensemble de mesure zéro), et

(1) 
$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{2n+1}{4\pi} \int_{0}^{\pi} \int_{0}^{2\pi} f(\theta', \varphi') P_{n}(\cos \gamma) \sin \theta' d\theta' d\varphi',$$

sa série de Laplace (1).

<sup>(1)</sup>  $P_n(\cos \gamma)$  est le polynome de Legendre de degré n, et  $\cos \gamma = \cos \theta \cos \theta' + \sin \theta \sin \theta' \cos (\varphi - \varphi')$   $(o \le \gamma \le \pi)$ .

Soit k un nombre positif et  $s_n^{(k)} \{ f(\theta, \varphi) \}$  la moyenne  $n^{\text{ième}}$  de Cesàro d'ordre k de la série (1), de sorte que

(2) 
$$s_n^{(k)}[f(\theta,\varphi)] = \frac{1}{4\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} f(\theta',\varphi') s_n^{(k)}(\gamma) \sin\theta' d\theta' d\varphi',$$

οù

(3) 
$$s_n^{(k)}(\gamma) = \frac{1}{A_n^{(k)}} \sum_{\lambda=0}^n A_{n-\lambda}^{(k)}(2\lambda + 1) P_{\lambda}(\cos \gamma),$$
$$A_n^{(k)} = \frac{(k+1)(k+2)\dots(k+n)}{n!}.$$

J'ai fait voir récemment (1) que les moyennes (1) convergent, pour k=1, vers la fonction  $f(\theta, \varphi)$  en tout point où celle-ci est continue, et M. Lukács vient de simplifier ma démonstration en un point important (2). A la fin de la Note citée, M. Lukács énonce le théorème suivant : La série (1) est sommable d'ordre  $k > \frac{1}{2}$  avec la somme  $f(\theta, \varphi)$  en tout point où cette dernière fonction est continue.

Or, ce théorème n'est pas entièrement exact; il faut le remplacer par le suivant, que j'avais d'ailleurs énoncé antérieurement à M. Lukács (voir Bulletin of the American mathematical Society, mars 1913, p. 299):

 $f(\theta, \varphi)$  étant absolument intégrable, la série (1) est sommable d'ordre  $k > \frac{1}{2}$  au point  $\theta$ ,  $\varphi$  avec la somme  $f(\theta, \varphi)$ , sous les conditions suivantes :

+ 1° f est continue au point  $\theta$ ,  $\varphi$ ;

2º La partie de l'intégrale (2) étendue sur un entourage suffisamment petit du point  $\pi - \theta$ ,  $\varphi + \pi$  (antipode de  $\theta$ ,  $\varphi$ ) tend vers zéro pour n infini; cette condition est remplie, en particulier, lorsque f est bornée au voisinage de  $\pi - \theta$ ,  $\varphi + \pi$ .

J'ai démontré par des exemples la nécessité de cette condition (2) qui est omise dans l'énoncé de M. Lukács.

Pour  $o \le k \le \frac{1}{2}$ , il existe des fonctions  $f(\theta, \varphi)$  continues sur toute la sphère et pour lesquelles les sommes (2) divergent en un point donné.

Lorsque  $f(\theta, \varphi)$  est indépendant de  $\varphi$  et en posant  $x = \cos \theta, f(\theta, \varphi) = f(x)$ ,

<sup>(1)</sup> Ueber die Laplacesche Reihe (Mathematische Annalen, t. LXXIV, 1913, p. 213-270).

<sup>(2)</sup> Sur la série de Laplace (Comptes rendus, t. 157, 20 octobre 1913, p. 632-634).

C. R., 1914, 1° Semestre. (T. 158, N° 21.)

on obtient la série de Legendre

$$\sum_{n=0}^{\infty} c_n P_n(x) \qquad \text{ou} \qquad c_n = \frac{2n+1}{2} \int_{-1}^{+1} f(x) P_n(x) dx.$$

En me bornant à un intervalle intérieur à (-1...+1), je trouve ce théorème:

Soit k > 0 et f(x) une fonction telle que f(x) et  $(1-x^2)^{\frac{k}{2}-\frac{1}{4}}f(x)$  soient absolument intégrables dans tout l'intervalle (-1...+1); alors la série de Legendre appartenant à f(x) est sommable d'ordre k avec la somme f(x) en tout point x où -1 < x < +1 et où f(x) est continue.

Cette proposition ne saurait être étendue aux points x = -1, +1 (sauf pour  $k > \frac{1}{2}$ , où elle est un cas particulier de celle relative à la série de Laplace).

Les résultats précédents seront développés dans un Mémoire qui paraîtra dans un autre Recueil.

PHYSIQUE. — La résonance optique de la vapeur de sodium sous l'excitation d'une seule des raies D. Note de MM. R.-W. Wood et L. Dunoyer, présentée par M. J. Violle.

Dès le début de ses recherches sur la fluorescence de la vapeur de sodium, sous l'excitation de diverses radiations monochromatiques, l'un de nous (¹) signalait l'intérêt qu'il y aurait à provoquer cette réémission de lumière au moyen d'une seule des raies D. Les résonateurs mis en mouvement par le passage des ondes dont la longueur correspond à la raie D₁, par exemple (5895,9 Å), réémettent-ils à leur tour cette radiation seule, ou bien émettent-ils à la fois la radiation excitatrice D₁ et la radiation très voisine D₂ (5889,9 Å)? Les mécanismes atomiques qui produisent ces radiations distinctes ont-ils ou n'ont-ils pas entre eux quelque connexion les obligeant à vibrer ensemble? En un mot, est-il possible d'obtenir de la vapeur de sodium lumineuse qui émette seulement l'une des deux raies D?

Les conditions dans lesquelles la résonance de la vapeur de sodium avait été d'abord observée et étudiée ne laissaient pas espérer que ce problème

<sup>(1)</sup> R.-W. Wood, Phil. Mag., t. X, 1905, p. 513,

fût d'une solution facile. Il est au contraire apparu comme immédiatement abordable en utilisant le phénomène de résonance superficielle dans les conditions où l'un de nous (') en avait déjà commencé l'étude. L'image qui apparaît par résonance sur la paroi du ballon contenant la vapeur est en effet beaucoup plus lumineuse que ne l'est jamais la région de résonance en volume traversée par le faisceau lumineux excitateur; elle est en même temps beaucoup mieux délimitée. Il est donc incomparablement plus avantageux de l'utiliser pour la spectroscopie.

Pour former sur la paroi du ballon contenant la vapeur une image éclairée seulement par l'une des radiations D, ou D2, nous avons eu recours à un perfectionnement d'une méthode antérieurement indiquée par l'un de nous (²). Cette méthode consiste essentiellement à faire passer la lumière excitatrice (qui contient D, et D2), d'abord polarisée rectilignement, à travers une lame de quartz parallèle à l'axe et dont l'axe est incliné à 45° sur la direction des vibrations incidentes. Si cette lame de quartz est d'épaisseur convenable, les vibrations de D4, par exemple, sortiront polarisées parallèlement à leur direction primitive et celles de D2 perpendiculairement à cette direction. Si l'on fait ensuite passer la lumière à travers un nicol, on pourra supprimer D4 ou D2 suivant l'orientation qu'on lui donnera.

En fait, l'expérience était montée de la manière suivante : la lumière émise par une flamme sodée qu'alimente un pulvérisateur traverse une petite fenêtre rectangulaire, puis un prisme biréfringent, puis la première moitié d'un condensateur aplanétique du modèle préconisé par l'un de nous pour les recherches sur la résonance (3); la lumière est ainsi rendue parallèle et traverse la lame de quartz, épaisse de 30<sup>mm</sup>; la seconde moitié du condensateur la fait ensuite converger, à travers un deuxième prisme biréfringent, sur la paroi du ballon. Les deux biréfringents et le bloc de quartz y déterminent la formation de quatre images, dont deux sont éclairées par la radiation D<sub>1</sub> et deux par la radiation D<sub>2</sub>; en orientant convenablement les biréfringents et la lame de quartz, on peut faire en sorte que ces quatre images se réduisent à trois, placées côte à côte, les deux images latérales étant éclairées par la radiation D<sub>1</sub> par exemple et les deux images fournies par D<sub>2</sub> étant superposées au centre. On obtient ainsi une image de résonance, excitée seulement par D<sub>2</sub> et d'un éclat suffisant pour en étudier le rayonnement au spectrographe.

Nous nous sommes servis d'abord d'un petit spectrographe très ouvert, muni d'ob-

<sup>(1)</sup> L. Dunoyer, Comptes rendus, t. 156, 1913, p. 423; Journal de Physique, t. IV, 1914, p. 17.

<sup>(2)</sup> R.-W. Wood, Phil. Mag., t. XXVII, 1914, p. 524.

<sup>(3)</sup> L. Dunoxer, Journal'de Physique, t. III, 1913, p. 468.

jectifs de cinématographe et d'un prisme de Rutherford; il était juste capable de séparer les deux raies D. Après avoir graduellement perfectionné l'ajustement de nos appareils, nous avons pu employer un grand spectroscope ouvert seulement à  $\frac{f}{10}$  et muni d'un prisme à déviation constante Broca-Pellin. Une petite plaque photographique était placée au foyer de la lunette.

Nous avons de la sorte réussi à établir que le rayonnement de résonance excité par la radiation D<sub>2</sub> seule ne contient aussi que cette radiation. On peut donc obtenir de la vapeur de sodium lumineuse qui n'émet qu'une seule des raies D.

Il paraît extrêmement vraisemblable que de même la résonance excitée par D, ne contient pas la radiation D<sub>2</sub>. Nous n'avons pas cherché à vérifier cette conséquence : l'expérience déjà délicate avec D<sub>2</sub> deviendrait difficile avec D<sub>4</sub>, moins intense, à cause de l'obligation de maintenir constante, pendant toute la durée de la pose, la température du bloc de quartz et d'éviter aussi un trop grand noircissement du ballon.

Outre ce résultat important, notre dispositif spectrographique nous a permis de faire quelques observations intéressantes sur la manière dont varie l'intensité relative des raies de résonance quand on fait varier la richesse de la flamme sodée. Il faut naturellement pour cela enlever les biréfringents et la lame de quartz. Quand la flamme est très pauvre, les deux raies de résonance ont sensiblement la même intensité, tandis que, des raies excitatrices, la raie  $D_2$  est beaucoup plus intense que  $D_1$ . Quand la flamme est riche, les raies émises directement par la flamme sont à peu près de la même intensité,  $D_2$  restant cependant toujours un peu plus intense; dans le rayonnement de résonance, au contraire, la raie  $D_1$  apparaît alors un peu plus intense que  $D_2$ , ce qui ne se produit jamais pour les raies de la flamme elle-même. Cette curieuse interversion provient de ce que le centre même de la raie  $D_2$  se renverse beaucoup plus facilement que celui de  $D_1$ . C'est une preuve de plus, s'il était nécessaire, que le phénomène de résonance est produit uniquement par le centre des raies excitatrices et que, par conséquent, ces raies de résonance sont très fines.

PHYSIQUE. — Sur un rayonnement accompagnant l'oxydation du phosphore.

Note de M. A. Blanc, présentée par M. E. Bouty.

Dans une boîte en laiton fermée, sont disposés trois plateaux parallèles, A, B, C. Le plateau A, à anneau de garde, est relié à l'électromètre; sur le plateau C (placé à 6<sup>cm</sup> de A) est étendue une couche mince de vaseline phosphorée, dont l'oxydation devient suffisamment régulière au bout d'un certain temps (Comptes rendus, 1<sup>er</sup> mai 1911); le plateau B, placé à égale

distance de A et de C, est, en réalité, un cadre de laiton, de 1<sup>mm</sup> d'épaisseur, sur lequel est collée une feuille d'aluminium épaisse de 0<sup>n</sup>,4 environ.

Si l'on établit alors entre A et B, d'une part, et entre B et C, d'autre part, deux champs électriques dirigés en sens contraires, on obtient un courant d'ionisation notable entre les plateaux A et B, présentant très facilement la saturation, quand on augmente la différence de potentiel entre ces deux plateaux. Il en est de même si l'on remplace la feuille d'aluminium par une feuille d'or épaisse de o<sup>µ</sup>,08 environ, ou par deux feuilles d'or, collées sur les deux faces de B. Le courant disparaît complètement quand on dispose sur B une feuille d'aluminium épaisse de ½0 de millimètre.

Il semble donc que l'oxydation du phosphore, disposé sur le plateau C, est accompagné de l'émission d'un rayonnement ionisant, qui rend conducteur l'air placé entre les plateaux A et B. Mais ce rayonnement est extrêmement peu pénétrant; il est absorbé notablement par l'air, car le courant obtenu diminue très vite quand on augmente la distance des plateaux B et C.

D'ailleurs un champ magnétique de 5000 gauss, parallèle aux plateaux, ne produit aucun effet sur le phénomène, et diverses expériences de cylindres de Faraday, qui ont été essayées, n'ont montré l'existence d'aucune charge transportée par le rayonnement : on se trouverait donc en présence d'un rayonnement du genre des rayons y des corps radioactifs.

Ainsi l'oxydation du phosphore fournirait le premier exemple connu d'une réaction chimique produisant des phénomènes pouvant être rapprochés, dans une certaine mesure, des phénomènes de radioactivité.

PHYSIQUE. — Sur la spectroscopie des rayons secondaires émis hors des tubes à rayons de Röntgen, et les spectres d'absorption. Note de M. M. DE BROGLIE, présentée par M. E. Bouty.

A. On sait, depuis les beaux travaux de Sagnac, puis de Barkla et Sadler, que les corps illuminés par les rayons de Röntgen émettent une radiation secondaire qui, pour les éléments de poids atomique supérieur à 30, se compose surtout de rayons caractéristiques de l'élément employé.

Je suis parvenu à utiliser ces radiations secondaires pour obtenir le spectre des rayonnements ainsi émis. Les corps considérés sont simplement placés devant un tube à rayons X muni d'une fenêtre transparente et l'appareil spectroscopique est disposé latéralement de façon à ne recevoir sur la fente que les rayons secondaires. Avec le laiton, par exemple, comme

radiateur secondaire et un cristal de sel gemme tournant à la vitesse angulaire de 7° à 8° par heure, on obtient un spectre, où se reconnaissent les lignes caractéristiques des éléments employés.

On voit combien il peut être précieux d'obtenir ainsi le spectre d'un corps, sans avoir besoin de le placer dans le tube même, pour le faire servir d'anticathode.

B. J'ai eu l'occasion (') de signaler combien l'enregistrement photographique continu des spectres des rayons de Röntgen peut se prêter aux recherches d'absorption; il suffit de placer des écrans, soit sur la hauteur de la fente, soit devant la plaque sensible, pour obtenir des spectres contigus différemment absorbés. Mais, pour suivre d'une façon nette les variations d'intensités le long du spectre, il faut que le fond continu de ce spectre soit bien apparent, c'est-à-dire que la pose soit assez prolongée.

En employant cette précaution, on voit, par exemple, que l'interposition d'une feuille de cuivre de \(\frac{4}{100}\) de millimètre d'épaisseur se traduit par une bande d'absorption qui débute brusquement au delà de la raie intense du platine, vers (2) 14° 15′, et se termine, du côté des courtes longueurs d'onde, au voisinage de 10° (3); c'est la confirmation du fait signalé par Barkla et Sadler, que les éléments possèdent, en général, une bande d'absorption pour des longueurs d'onde plus courtes que celles de leurs rayons caractéristiques; l'absorption correspondrait à la transformation de ceux des rayons incidents qui sont précisément capables d'exciter la radiation caractéristique de fluorescence.

Je dois à MM. Bragg et Siegbahn la remarque que les deux bandes intenses que j'ai décrites comme se présentant dans tous les spectres du côté des courtes longueurs d'onde, pourraient être dues à une réduction particulièrement vigoureuse du bromure d'argent de l'émulsion, dans les domaines spectraux auxquels appartiennent les rayons capables d'exciter la fluorescence du bromure d'argent; la bande à plus courte longueur d'onde correspondrait à l'argent, l'autre au brome. En fait, l'argent possède une raie très intense et très pénétrante dont l'angle de réflexion sur le sel gemme est 5°40′, tandis que la tête de la première bande se place au-dessous de 5°.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 157, 22 décembre 1913.

<sup>(2)</sup> Ces angles sont les angles correspondant à la réflexion sélective sur la face cubique du sel gemme; les longueurs d'onde correspondantes sont vraisemblablement 1,385 et  $0.977 \times 10^{-8}$ .

<sup>(3)</sup> Le même fait peut se constater avec une peinture au cuivre.

Cette interprétation est très plausible ('); la question serait tranchée par l'observation visuelle, suivant que l'écran fluorescent présenterait ou non les bandes en question.

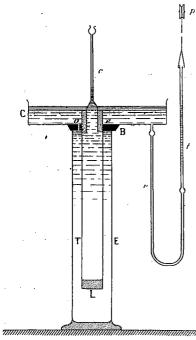
PHYSIQUE. — Sur un dispositif manométrique pour l'étude des très petites déformations du caoutchouc. Note (2) de M. L. Boucher, présentée par M. E. Bouty.

Nous avons poursuivi parallèlement l'étude des déformations d'un cylindre de caoutchouc en le soumettant successivement à des pressions électrostatiques et à des pressions mécaniques du même ordre de grandeur.

Dans cette Note, nous bornerons la question à l'étude mécanique :

## a. Dispositif.

La membrane élastique (chambre à air de bicyclette) soigneusement vaselinée était



E, éprouvette en verre; T, tube de caoutchouc; L, lest en laiton; B, bouchon en ébonite; C, cuve en ébonite; e, entonnoir en verre rodé; r, raccord de caoutchouc épais; t, tube en verre. fermée par le bas et lestée; on la maintenait verticalement (fig.1) à l'intérieur d'une

<sup>(1)</sup> Elle n'est pas du reste contradictoire avec le point de vue primitivement envisagé.

<sup>(2)</sup> Présentée dans la séance du 18 mai 1914.

éprouvette en verre en appliquant son extrémité supérieure tout autour d'une couronne épaisse d'ébonite laquelle était collée au golaz sur les bords de l'éprouvette; un bouchon d'ébonite traversé par un capillaire de 1<sup>mm</sup>, 66 de diamètre fermait le manchon; l'éprouvette et le tube élastique étaient remplis d'eau.

Pour déformer la paroi élastique, on faisait varier le niveau du liquide à l'extérieur du manchon, d'une quantité très petite et mesurable; nous avons, dans ce but, imaginé le dispositif suivant; un petit orifice o, pratiqué dans la couronne d'ébonite, établissait une communication entre l'éprouvette et une cuve rectangulaire de section  $S = 165^{cm^2}$ ; les variations de niveau de la nappe liquide étaient obtenues par un système de vases communicants par le moyen d'un tube de verre vertical de 1<sup>cm²</sup>, 67 de section relié à la cuve par un raccord en caoutchouc épais, mais souple.

Des expériences complémentaires ont montré que la déformation inévitable de ce raccord, par suite de la manœuvre de l'appareil, ne nuisait pas à la précision des mesures.

En soulevant le tube de verre d'une hauteur H, le niveau dans la cuve s'élevait de  $\frac{s}{S}$ . H. Quant à H, on l'évaluait avec précision, en attelant le tube T au chariot d'une machine à diviser. A 40 rotations de la vis correspondait un déplacement de  $2^{cm}$  du tube de verre, par suite, à une dénivellation de  $0^{mm}$ , 213 du niveau dans la cuve. On suivait les déplacements du ménisque dans le capillaire à l'aide d'un microscope muni d'un micromètre oculaire.

b. Conduite des expériences et résultats. — Après avoir maintenu un vide prolongé dans une cloche contenant l'éprouvette, nous avons soumis le tube de caoutchouc à de très petites variations de pression sous forme cyclique; tout d'abord, on a déformé le caoutchouc en lui imposant des charges progressivement croissantes; les pointés s'effectuaient 15 secondes après l'application ou la suppression des charges et à intervalles réguliers; ensuite le cycle a été parcouru sans arrêt. Les Tableaux ci-dessous contiennent les résultats d'expériences faites le même jour :

· Cycle parcouru avec arrêts.

Durée du cycle : 3 minutes 45 secondes.

Charge	s	Décharges.				
Pressions exercées évaluées en millimètre d'eau.	Dénivellations du capillaire en millimètre.	Pressions exercées en millimètre d'eau.	Dénivellations du capillaire en millimètre.			
$1 \times 0.213$	o, 186	$7 \times 0.213$	o, 184			
$2 \times 0,213$	0,186	$6 \times 0,213$	0,188			
$3 \times 0,213$	0,188	$5 \times 0,213$	o, 188			
4×0,213	0,186	$4 \times 0,213$	0,190			
$5 \times 0,213$	0,189	$3 \times 0,213$	0,190			
$6 \times 0,213$	0,189	$2 \times 0,213$	0,188			
$7 \times 0,213$	0,190	$1 \times 0.213$	0,184			

Cycle parcouru sans arrêt.

Durée du cycle: 2 minutes 20 secondes.

es. 	Décha	rges.
Dénivellations en millimètre.	Pressions en millimètre d'eau.	Dénivellations en millimètre.
o, 167	$7 \times 0.213$	o, 198
0,177	$6 \times 0,213$	0,195
0,180	$5 \times 0,213$	0,191
0,182	$4 \times 0,213$	0,187
0,193	$3 \times 0,213$	0,184
0,200	$2 \times 0, 213$	0,168
0,203	$1 \times 0,213$	0,152
	Dénivellations en millimètre.  mm 0, 167 0, 177 0, 180 0, 182 0, 193 0, 200	Dénivellations en millimètre.  mm 0,167 7 × 0,213 0,177 6 × 0,213 0,180 5 × 0,213 0,182 0,182 0,193 0,193 0,200 2 × 0,213

Les nombres du premier Tableau montrent qu'il y a proportionnalité entre les déformations et les charges avec de faibles écarts; ceux du deuxième Tableau montrent, au contraire, que les déformations croissent plus vite que les charges; en outre, il n'y a pas superposition des effets à l'aller et au retour. Le phénomène d'élasticité parfaite se complique donc de réactivité et à un haut degré.

c. Module d'Young. — Pour le caoutchouc, l'équation d'équilibre d'un cylindre creux à bases planes, soumis à une compression uniforme, se réduit à

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{1}{E} \frac{3(P - P_0) \frac{R^2 R_0^2}{r^2}}{R_0^2 R^2} (1),$$

puisque le coefficient de Poisson est égal à 0,5, comme cela résulte de la détermination de plusieurs physiciens et aussi de la valeur limite inférieure 0,4998 que nous avons trouvée par une méthode différente.

Les dimensions du tube étant : longueur  $40^{\rm cm}$ , diamètre intérieur  $1^{\rm mm}$ , 426, épaisseur  $100^{\rm mm}$ , on trouve, tous calculs faits en tenant compte de l'accroissement intérieur de pression provenant de l'ascension du liquide dans le capillaire,  $\frac{1}{E} = 3$ ,  $1 \times 10^{-8}$ .

Pour une traction de 10<sup>g</sup> par centimètre carré, le même tube, sous même tension initiale, a donné  $\frac{1}{E} = 3, 5 \times 10^{-8}$ .

<sup>(1)</sup> Jamin et Bouty, Cours de Physique, fasc. II.

L'écart entre ces nombres ne doit pas trop nous surprendre, si l'on veut bien considérer que l'inverse du module d'Young va en décroissant avec la charge; dans nos expériences, nous pensons avoir atteint la limite de ce module.

OPTIQUE. — Vérification expérimentale du principe de Doppler-Fizeau. Note de MM. Ch. Fabry et H. Buisson, présentée par M. P. Villard.

Le principe de Doppler-Fizeau a été depuis longtemps vérifié par les observations astronomiques. La vérification au laboratoire est rendue difficile par la petitesse des vitesses réalisables; cependant, des expériences très délicates de Belopolsky (¹) et de Galitzine et Wilip (²) ont permis de constater l'existence du phénomène et de mesurer son ordre de grandeur en utilisant de nombreuses réflexions sur des miroirs mobiles.

Avec les moyens dont on dispose actuellement, on peut montrer et mesurer le phénomène de Doppler-Fizeau par une expérience assez simple pour constituer une manipulation d'élève. Voici comment nous avons réalisé cette expérience.

L'objet mobile est un disque de papier blanc horizontal, de 16cm de diamètre, mis en rotation rapide autour de son axe; il est, pour cela, monté sur l'axe d'une écrémeuse à force centrifuge, petit appareil dont la manivelle est mue à la main, et qui donne au disque une vitesse de rotation d'environ 200 tours par seconde. Les points du bord du disque se déplacent ainsi avec une vitesse de 100m par seconde. Le disque est éclairé par une lampe Hewitt placée au-dessus d'un diamètre; soient A et B les extrémités de ce diamètre, projection de la lampe sur le disque. Chacun des points A et B reçoit, de la lampe, des rayons de diverses directions, mais tous perpendiculaires à sa vitesse; chacun d'eux se comporte comme un point lumineux mobile émettant une lumière identique à celle de la lampe; ces deux points ont des vitesses. égales et opposées, de 100m par seconde. Supposons que l'obsérvateur, placé à une certaine distance dans une direction perpendiculaire à AB, regarde le disque sous une incidence très oblique : il le verra sous forme d'une ellipse très allongée dont une extrémité du grand axe s'éloigne de lui, tandis que l'autre s'en rapproche. L'effet Doppler-Fizeau doit produire une petite différence entre les longueurs d'onde des radiations provenant de ces deux points, égale à 7 × 10-7 en valeur relative.

Pour mettre en évidence cette différence, nous avons employé un étalon interférentiel à lames argentées de 65mm d'épaisseur, dont les anneaux sont

<sup>(1)</sup> Belopolsky, Astrophysical Journal, t. XIII, 1901, p. 15.

<sup>(2)</sup> GALITZINE et WILIP, Astrophysical Journal, t. XXVI, 1907, p. 49.

observés dans une lunette visant à l'infini. Le disque tournant est placé au foyer d'une lentille ayant environ 1<sup>m</sup> de distance focale, qui en rejette l'image à l'infini et permet de le voir nettement dans la lunette en même temps que les anneaux, de manière que chaque point du champ soit éclairé par un seul point du disque. Le faisceau sortant de la lentille se réfléchit sur un miroir, puis traverse l'étalon interférentiel et la lunette d'observation; en faisant légèrement tourner le miroir, on déplace l'image du disque dans le champ de la lunette et un bord, puis l'autre peuvent être amenés à éclairer le centre des anneaux. Si le disque est immobile, ce changement n'amène aucune modification dans l'aspect des anneaux; lorsque le disque tourne, on voit les anneaux se contracter quand on passe du bord qui s'éloigne à celui qui se rapproche de l'observateur.

Avec la radiation verte du mercure et la différence de marche de 130<sup>mm</sup>, l'ordre d'interférence est d'environ 240000. En passant d'un bord à l'autre, le changement est d'environ  $\frac{1}{6}$  d'anneau; ce changement est facile à constater sans aucune mesure.

Si l'on veut faire des mesures il y a, comme d'habitude, grand avantage à employer la photographie. Avec la raie violette du mercure, une pose de 5 secondes suffit, même avec un appareil photographique de très faible ouverture. On fait des photographies successives en employant alternativement les deux bords du disque; avec des poses aussi courtes, qui se succèdent très rapidement, on est complètement à l'abri de l'effet des changements de température sur l'appareil interférentiel. L'ordre d'interférence, avec cette radiation, étant de 300000, la variation est de \frac{1}{3} d'anneau. On la détermine par la méthode ordinaire en mesurant sur les clichés les diamètres des anneaux. Une seule expérience, faite avec peu de précautions, a donné un résultat concordant à 2 pour 100 près avec le résultat calculé.

En perfectionnant un peu les détails de la mesure et en utilisant une vitesse plus grande et plus exactement connue, on pourrait facilement arriver à une précision plus élevée et obtenir ainsi une assez bonne méthode pour la mesure de la vitesse de la lumière. ÉLECTRICITÉ. — Sur le contrôle de l'isolement d'un réseau triphasé à point neutre isolé. Note (¹) de M. R. Swyngedauw, présentée par M. A. Blondel.

Le problème du contrôle d'un réseau triphasé à point neutre isolé a donné lieu déjà à plusieurs travaux d'un très haut intérêt parmi lesquels il convient de citer notamment le travail de M. Leprince-Ringuet (2).

Les divers auteurs qui ont traité de la question supposent implicitement ou explicitement que la charge de chacune des lignes est proportionnelle à

sa tension par rapport au sol.

Cette hypothèse est inexacte, car l'existence de la capacité est subordonnée à cette condition que la somme des trois tensions instantanées des trois lignes par rapport au sol soit nulle à chaque instant; or, cette condition n'est précisément pas réalisée si les résistances d'isolement des divers pòles ne sont pas égales entre elles; il y a donc contradiction entre les prémisses et les conclusions.

On peut lever cette contradiction en écrivant que la charge prise par chacun des pôles est une somme de termes de la forme

$$q = a_1, u_1 + a_2, u_2 + a_3, u_3 + a_n u_n,$$

 $u_1, u_2, u_3, u_n$  étant les potentiels par rapport au sol des lignes et du neutre, et  $a_1, a_2, a_3, a_n$  des coefficients d'induction électrostatique.

D'autre part, les appareils branchés sur le réseau ont eux-mêmes une capacité qui, sur les réseaux peu étendus, est du même ordre de grandeur que celle du réseau et il faut en tenir compte judicieusement, car cette capacité est répartie le long des enroulements. La résistance d'isolement de ces appareils viendra elle aussi s'ajouter à celle du réseau; enfin, il est nécessaire de tenir compte de la chute de tension en ligne quand le réseau est en charge.

Malgré cette complication apparente du problème, le résultat final se met néanmoins sous la même forme simple que dans l'hypothèse simplificatrice précitée, les tensions  $u_1$ ,  $u_2$ ,  $u_3$  des trois lignes et la tension  $u_n$  des points neutres isolés supposée identique pour tous les appareils satisfont à la rela-

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 18 mai 1914.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 1er mai 1911, et Lumière électrique des 1er et 8 avril et 25 novembre 1911.

tion instantanée établie par M. Leprince-Ringuet

$$G_1 u_1 + G_2 u_2 + G_3 u_3 + G_n u_n + C_1 \frac{du_1}{dt} + C_2 \frac{du_2}{dt} + C_3 \frac{du_3}{dt} + C_n \frac{du_n}{dt} = 0,$$

 $G_1$ ,  $G_2$ ,  $G_3$ ,  $G_n$  sont les conductances de perte, ou perditances apparentes des lignes 1, 2, 3 et du neutre; pour la ligne 1 on a par exemple

$$G_1 = \frac{G_1'}{2} + G_1'' \left(1 - \frac{p}{2}\right),$$

G" étant la conductance ou perditance totale de la ligne 1;

 $G_1^r$  étant la conductance ou perditance totale des phases des appareils connectés à la ligne 1; p représentant la chute de tension le long de la ligne (en pour 100);  $G_2$  et  $G_3$  ayant des significations analogues pour les lignes 2 et 3

$$G_n = \frac{G_1' + G_2' + G_3'}{2} + G_n'' \left(1 - \frac{p'}{2}\right),$$

 $G_1' + G_2' + G_3'$  étant la conductance totale des trois phases des appareils par rapport à la masse ;

 $G''_n$  la conductance du fil neutre s'il existe; p la chute de tension en pour 100 le long de ce fil;

C1, C2, C3, Cn sont les capacités apparentes des lignes et du neutre.

Pour l'un des trois fils, 1 par exemple,

$$C_1 = \frac{C_1'}{2} + C_1'' \left(1 - \frac{p}{2}\right),$$

pour le neutre,

$$C_n = \frac{C'_1 + C'_2 + C'_3}{2} + C''_n,$$

 $C_1'$  étant la capacité totale des phases 1 des appareils connectés à la ligne 1;  $C_2'$ ,  $C_3'$  ont des significations analogues pour les phases 2, 3;  $C_1''$  étant la capacité individuelle de la ligne 1 lorsque toutes les lignes et les enroulements des appareils sont élevés simultanément au même potentiel par rapport au sol;  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_n$  ont des significations analogues.

1º Quoique les coefficients ne soient pas ceux supposés par les auteurs précédents, la forme de l'équation (1) montre que le déplacement du point neutre est bien conforme aux lois démontrées par M. Leprince-Ringuet (').

2º On peut mesurer la résistance globale d'isolement ou la capacité globale du réseau en service, comme l'a préconisé M. Leprince-Ringuet; il suffit

<sup>(1)</sup> Propriétés géométriques d'un réseau alternatif (Lumière électrique, 25 novembre 1911, p. 227).

de lire successivement la tension d'une ligne par rapport au sol avec deux voltmètres de résistance ou d'impédance différentes.

3° Toutefois, à cause notamment de la forme même de l'expression qui donne la résistance, ces méthodes ne sont pas précises et ne peuvent donner la résistance d'isolement et la capacité globale du réseau qu'avec une approximation très grossière; il est impossible, contrairement à ce que pense M. Leprince-Ringuet, d'en tirer des conclusions certaines sur la valeur de la capacité d'un réseau en marche; car les erreurs commises atteignent souvent 20 pour 100 et sont ainsi très supérieures à la différence de la capacité à l'état statique ou à l'état dynamique. Cette approximation est d'ailleurs très suffisante pour la mesure de la résistance globale d'isolement.

 $4^{\circ}$  La forme des équations qui donne les coefficients  $G_n$  et  $C_n$  montre que, alors même que le réseau triphasé ne présente pas de fil neutre, il se comporte néanmoins comme s'il en avait un, dont la capacité et la perditance seraient respectivement égales à la moitié de la capacité globale et la moitié de la perditance globale des appareils.

M. Leprince-Ringuet a signalé (') que, dans ces conditions, la détermination de la résistance individuelle de chaque pôle était impossible parce que le problème est indéterminé.

On peut lever l'indétermination en ajoutant une résistance supplémentaire à l'une des phases et en effectuant dans ces conditions une mesure nouvelle de tension.

On peut alors, par une construction graphique analogue à celle de M. Dina (2), déterminer la valeur de chacune des résistances individuelles d'isolement des pôles et du neutre.

CHIMIE PHYSIQUE. — Oxydation du cuivre : influence de la température et de la pression. Note de M. Ernest Berger, présentée par M. G. Lemoine.

L'un des principaux catalyseurs d'oxydation est le cuivre; pour comprendre son action, il paraît nécessaire de connaître les circonstances précises de son oxydation par l'oxygène sec. L'étude des réactions entre solide

<sup>(1)</sup> Comptes rendus (loc. cit.).

<sup>(2)</sup> Congrès de Turin, 1911, et R. Swyngedauw, Industrie électrique, 1er janvier 1914.

et gaz est fort complexe; dans les expériences ci-après on a cherché à conserver identiques, à l'exception d'un seul, les divers facteurs de la vitesse de combinaison.

I. Point de réaction. — A quelle température le cuivre, chauffé dans

l'oxygène sec, commence-t-il à s'oxyder pour donner CuO?

Dans une première série d'expériences on a chauffé lentement le métal au sein de l'oxygène sec dans un four à résistance. L'oxygène, préparé par décomposition de KMnO<sup>4</sup>, était séché sur la potasse solide et par barbotage dans H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>; on n'a pas cherché à éliminer totalement les traces ultimes d'eau qui pouvaient être indispensables à la réaction. En chauffant le cuivre très lentement (1° en 5 minutes) et construisant la courbe des pressions de l'oxygène en fonction de la température, on obtient des discontinuités très nettes, indiquant que la combinaison commence aux températures suivantes:

Cuivre compact.	I. Guivre pur en tournure	θ de réaction	162-165
	II. Cuivre précipité du sulfate par le zinc. III. Cuivre réduit à 130° de CuO préci-	D	96- 97
2	III. Cuivre réduit à 130° de CuO préci-		0 1.7
Guivre divisé	pité	»	84- 85
1	IV. Guivre réduit à 130° de GuO (autre		
	échantillon)	»	70- 72

Il était à penser que ces résultats, intéressants au point de vue pratique, n'avaient pas de signification réelle, ce qui aurait nécessité l'existence d'autant d'états allotropiques du cuivre que d'échantillons. La température observée est celle à laquelle la réaction devient sensible dans les conditions de l'expérience, la variation exponentielle de la vitesse avec la température contribuant d'ailleurs à donner l'illusion d'un point de réaction:

Avec un dispositif très simple, dû à M. Colson, constitué par un tube en V renversé dont la grande branche fait manomètre et dont la petite contenant le cuivre est entourée par la vapeur d'un liquide, on a pu chauffer durant des centaines d'heures à température constante. A chaque arrêt de chauffe, connaissant le volume, la température et la pression (au cathétomètre), on calculait la masse d'oxygène combinée. Pour éliminer l'influence de l'absorption physique du gaz par le solide, les lectures étaient faites toujours au bout du même temps de refroidissement. Des expériences à blanc ont montré que la précision atteignait de  $\frac{2}{100}$  à  $\frac{3}{100}$  de centimètre cube, supérieure à celle d'une pesée sur des corps hygrométriques comme Cu et surtout CuO.

On constate alors, pour tous les échantillons, une réaction à une température d'autant plus basse que l'expérience est plus prolongée.

Pour l'échantillon IV, on a observé la combinaison à la température ordinaire; au début les quantités d'oxygène fixées physiquement et combinées sont du même ordre; mais les premières décroissent rapidement et au bout de 40 jours la diminution journalière d'oxygène devient constante : c'est la quantité combinée.

Le point de réaction, c'est-à-dire la température au-dessous de laquelle les « frottements chimiques » empêcheraient toute combinaison, est donc, s'il existe, au-dessous de la température ordinaire.

II. Coefficient de température. - La vitesse de réaction, pour des accroissements égaux de température, croît en progression géométrique. Pour en trouver la raison, on a pris de la tournure de cuivre; il n'est pas possible d'expérimenter sur du cuivre divisé dont l'état varie, comme on le verra ultérieurement, sous l'action de la chaleur. On a opéré, sous la même pression, à 182° (P. E. aniline), et à 155° (P. E. brombenzène), en mesurant sur la tournure pure, dégraissée et coupée uniformément, l'oxygène combiné en fonction du temps; l'expérience est arrêtée quand la quantité de CuO formée est inférieure à 0,5 pour 100 de celle correspondant à l'oxydation totale. On trouve des courbes tournant leur concavité en bas, par suite de la diminution de vitesse due à la couche d'oxyde formée; plus la température, c'est-à-dire la vitesse est faible, moins le retard dû à la diffusion du gaz à travers l'oxyde est sensible : la concavité diminue. La comparaison à deux températures doit évidemment porter sur les vitesses initiales, coefficients angulaires des tangentes à l'origine déterminées graphiquement. Voici des résultats:

25 de cuivre absorbent 1<sup>cm3</sup> d'oxygène en 32 heures à 155°, en 3 heures 12 minutes à 182°. Rapport : 10.

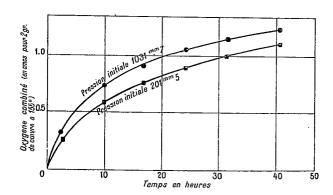
28 de cuivre absorbent o<sup>cm\*</sup>, 5 d'oxygène en 7 heures 15 minutes à 155°, en 29 minutes à 182°. Rapport : 15.

Rapport des vitesses initiales : 21,7.

Ce dernier nombre concernant un intervalle de 27°, à la précision des mesures près, la vitesse triple par 10° d'élévation, résultat analogue à celui déjà obtenu pour de nombreuses réactions. Partant du fait qu'à 155° l'oxydation devient sensible à l'œil en 10 minutes, on calcule qu'il faudrait une centaine d'années pour voir l'oxydation du cuivre compact dans l'oxygène sec à la température ambiante.

III. Influence de la pression. — Un raisonnement sommaire pourrait faire penser que la vitesse est proportionnelle à la concentration de la phase gazeuse, à la pression. L'expérience infirme nettement cette conclusion, qui ne tient pas compte des actions de surface, même pour le cuivre en tournure qui n'a pas, comme le cuivre divisé, de rayons de courbure infiniment petits.

Les courbes de l'oxygène combiné en fonction du temps montrent que la vitesse de réaction décroît très peu, la pression variant de 1000<sup>mm</sup> à 100<sup>mm</sup> de mercure (¹). C'est seulement pour des pressions inférieures que la diminution de vitesse devient notable.



Ces résultats sont évidemment à rapprocher des lois de l'absorption des gaz par les solides : la vitesse de réaction varie avec la pression de la même manière que les quantités de gaz condensées à la surface du cuivre ; c'est-à-dire qu'elle paraît proportionnelle, non pas à la concentration de la phase gazeuse extérieure, mais à celle de la couche condensée, au contact. La vitesse ne commence à diminuer que lorsqu'un vide assez avancé a pu enlever une partie du gaz condensé.

Résumé. — L'oxydation du cuivre par l'oxygène sec se poursuit à toute température au moins jusqu'à 15°. La vitesse triple sensiblement par intervalle de 10°. Elle semble liée directement à la pression de la couche gazeuse condensée à la surface du métal.

<sup>(1)</sup> On peut suivre à l'œil l'oxydation par les colorations des lames minces d'oxyde; la couleur passe du rouge au violacé, au violet noir, au jaune laiton, puis la même série recommence. Sous des pressions très différentes la période d'évolution est sensiblement la même.

CHIMIE PHYSIQUE. — Étude de la limite de quelques réactions au moyen de la balance hydrostatique. Note de M. Jules Roux, présentée par M. E. Bouty.

Prenons une balance, sensible au 1 de milligramme par exemple, et suspendons à l'un des plateaux, par un fil de platine très fin (quelques centièmes de millimètre), un flotteur en quartz lesté par un peu de mercure. Nous aurons ainsi une balance hydrostatique qui va nous servir à l'étude d'un certain nombre de phénomènes.

Le coefficient de dilatation cubique du quartz étant très faible (13.10<sup>-7</sup> entre 15° et 80°), le volume du liquide déplacé par le flotteur sera toujours le même et, par suite, la poussée sur ce flotteur variera comme la densité

du liquide, quand on fera varier la température.

L'appareil peut donc servir de dilatomètre : il est facile de voir qu'avec un flotteur de 1<sup>cm</sup> on aura une précision du 1 10000 et qu'avec un flotteur de

10<sup>cm²</sup> la précision sera multipliée par 10.

J'ai étudié ainsi la dilatation de l'eau en employant un flotteur qui avait 1°m³,4335 suspendu par un fil de platine de  $\frac{3}{100}$  de millimètre. Entre 15° et 80°, la courbe trouvée se superpose exactement à la courbe construite

d'après les nombres donnés par les Tables.

J'ai cherché, à l'aide de cette balance, si, en étudiant les variations de densité d'une solution constamment saturée d'un sel, on ne trouverait pas les points invariants de la courbe de solubilité. Le corps employé a été le sulfate de soude. Voici les nombres trouvés pour des températures comprises entre 30° et 50°:

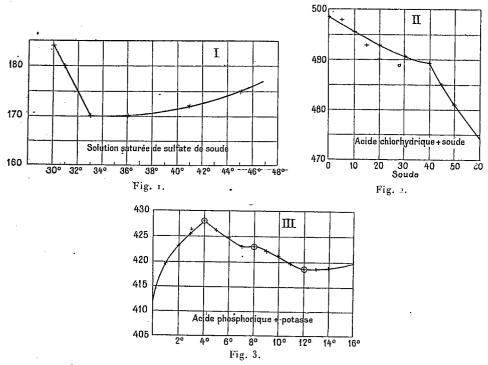
Températures.								
				410.	450	47°.		
30°.	31°.	33°.	36°.	41%	45°.	41.		
184	180	170	170	172	175	176		

Les nombres de la deuxième ligne représentent des milligrammes ajoutés dans le deuxième plateau pour l'équilibre.

La courbe I, obtenue en portant en abscisses les températures et en ordonnées les poids, présente un point anguleux à 33°, ce qui indique un point invariant dans la solubilité. Comme le poids à mettre dans le deuxième plateau pour rétablir l'équilibre diminue de 30° à 33°, il s'ensuit que la poussée a augmenté, donc aussi la densité, malgré la dilatation

causée par l'élévation de température : la solubilité a donc augmenté jusqu'à 33° pour diminuer ensuite.

J'ai étudié également la variation de densité des solutions de sels qui se modifient avec la température, par exemple les sels de chrome, de cobalt, de nickel qui changent de coloration quand on les chauffe. Les résultats obtenus ont été négatifs, les courbes de variations de densité n'ayant présenté aucune anomalie: cela peut s'expliquer d'ailleurs par ce fait que les



solutions qu'on doit employer pour ces changements de coloration sont très étendues et que les variations de densité doivent être faibles et continues.

Les résultats n'ont pas été meilleurs pour l'étude des solutions de sels complexes qui se modifient avec le temps, comme les sels de chrome par exemple.

J'ai employé également cette méthode pour l'étude d'une réaction par addition d'un réactif, par exemple la neutralisation d'un acide par une base; j'ai d'abord choisi le cas le plus simple possible : neutralisation d'un monoacide (HCl) par de la potasse. Les liqueurs employées étaient équimoléculaires. Dans 40cm² d'une solution binormale d'acide chlorhydrique,

#### ACADÉMIE DES SCIENCES.

j'ai ajouté successivement des volumes connus de solution binormale de soude.

Les nombres obtenus sont les suivants :

Centimètres cu	bes de	Na	OH.
----------------	--------	----	-----

			· ^				
0.	10.	20.	30.	40.	45.	50.	60.
498,5	495,5	492,7	490,5	489,5	485	487	474

La courbe II représente les mesures : en abscisses on a porté les volumes de solution basique ajoutée, en ordonnées les poids correspondants.

Il y a un point anguleux très net au point qui correspond à la neutralisation complète.

La balance pourrait donc servir pour la détermination du titre d'une solution.

Il m'a paru intéressant de voir comment se comportaient les diverses fonctions d'un acide polyacide et de chercher si l'on peut mettre en évidence ces diverses fonctions : l'exemple choisi a été l'acide phosphorique que j'ai neutralisé par de la potasse. Les solutions employées étaient normales. Voici les nombres obtenus:

Centimètres cubes de KOH.

				_			
0.	10.	20.	30.	40.	50.	60.	70.
409,5	419,5	423	425,5	428	426	424,8	423
		Cen	timètres cub	es de KOH.			
80.	90.	100.	110.	120.	130.	140.	160.
423	422	421	419	418,5	418,5	418,5	419,5

La courbe IV met en évidence les trois acidités correspondant aux sels PO'HNa?. PO4Na3,

PO4H2Na,

mais la seconde est peu visible.

Dans ces dernières mesures sur la neutralisation d'un acide par une base, il n'est pas du tout nécessaire d'employer un flotteur de quartz : un flotteur en verre va aussi bien.

PHOTOCHIMIE. — Action des rayons ultraviolets monochromatiques sur les tissus. Mesure de l'énergie de rayonnement correspondant au coup de soleil. Note de MM. Victor Henri et Venceslas Moycho, présentée par M. A. Dastre.

L'un de nous a montré dans une Note précédente (Comptes rendus, t. 156, 17 février 1913, p. 577) que ce sont les rayons ultraviolets compris entre 3100 et 2900 U. Å. qui sont les plus actifs sur les tissus de l'oreille de lapin. Ce résultat avait été obtenu en interposant entre la lampe à mercure et l'oreille des écrans différents.

La source employée dans nos expériences actuelles est une étincelle obtenue avec un grand transformateur en résonance pour 42 périodes par secondé avec une batterie de condensateurs de 0,1 microfarad. Le transformateur est alimenté par un courant de 110 volts et l'intensité est égale à 25 ampères. L'image de l'étincelle qui éclate entre des électrodes de 15 mm de diamètre est projetée sur une fente avec une lentille en quartz de 8 cm de diamètre et 15 cm de foyer. La lumière est ensuite décomposée par un système optique formé de deux grandes lentilles et de deux prismes Cornu de 6 cm. L'énergie de chaque raie est mesurée avec une pile thermoélectrique de Hilger, étalonnée avec une lampe Hefner.

On fait tomber les différentes régions du spectre sur l'oreille du lapin et l'on cherche la durée d'irradiation qui correspond au seuil, c'est-à-dire qui, après 12 à 24 heures, produit une rougeur nette de l'endroit irradié.

Le Tableau suivant contient les résultats numériques.

		Ėnergies		
Électrodes.	λ.	en $\frac{\text{ergs}}{\text{cm}^2:\text{sec.}}$ .	Durée de seuil.	Énergie en ergs (par cm²) correspondant au seuil.
Cd	2300	4600	> 45 <sup>min</sup>	$> 1, 2.10^7$
Zn	( 2502 ) ( 2558 )	1470 .	> 35	> 0,31,107
Hg	2537	532	> 120	$> 0.38.10^{7}$
Cd	2749	1120	15	0,1.107
Mg	2800	4 <del>7</del> 60	2	$0.057.10^{7}$
Hg	{ 2967 } { 3021 }	420	60	0,15.107
Al	\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \	1260	> 15	>0,11.107
Zn	3300	1260	> 6o	$> 0,45.10^7$

Résultats. — 1° L'ultraviolet extrême de λ = 2300 et 2500 n'agit pas d'une façon sensible sur les tissus de l'oreille; nous n'avons pas pu atteindre le seuil même avec une quantité d'énergie de 1,2.10° ergs par centimètre carré;

2º La région de l'ultraviolet qui dans ces expériences est la plus active correspond à  $\lambda = 2800$ ; l'énergie nécessaire pour produire une irritation des tissus est ici égale à 0,057.10<sup>7</sup> ergs, c'est-à-dire  $\frac{4}{74}$  de petite calorie;

3º Pour  $\lambda=3300$  nous n'avons pas obtenu d'effet sensible; remarquons qu'avec le rayonnement total d'une lampe à mercure, en interposant une lame de verre de 1<sup>mm</sup> qui laisse bien passer les rayons de  $\lambda>3100$ , on n'obtient aucun effet même après 10 heures d'irradiation.

Il est intéressant de comparer ces résultats avec ceux qui ont été obtenus par l'un de nous avec M<sup>me</sup> V. Henri et avec M. Fauret-Frémiet pour les microorganismes et les œufs d'Ascaris.

L'énergie correspondant à un effet bactéricide est pour  $\lambda=2800$  égale à 0,002.107 ergs par centimètre carré; pour arrêter le développement des œufs d'ascaris par les mêmes rayons, il faut 0,0018.107 ergs par centimètre carré, et enfin, pour provoquer une excitation de cyclops par ces rayons, il faut 0,001.107 ergs par centimètre carré. Ce sont donc des quantités d'énergie bien plus faibles que celles que nous trouvons pour l'action sur les tissus de l'oreille de lapins. Ceci est dû probablement à l'absorption par les couches externes de l'oreille.

Les expériences précédentes peuvent servir à expliquer la production du coup de soleil des glaciers. En effet, le spectre solaire s'arrête au niveau de la mer vers  $\lambda = 3000$ ; à une altitude de  $3000^{\rm m}$  à  $4000^{\rm m}$  la limite se trouve vers 2990, elle est très peu déplacée, mais l'intensité des rayons ultraviolets du Soleil est très fortement augmentée; en effet, d'après Fabry et Buisson, le Soleil étant au zénith, la proportion de radiation transmise par l'atmosphère est pour  $\lambda = 3000$  seulement de  $\frac{4}{100}$  environ.

Or nous trouvons que ce sont précisément les rayons ultraviolets qui se trouvent à la limite du spectre solaire qui produisent des effets d'irritation sur les tissus; on comprend donc que ces effets augmentent beaucoup avec l'altitude.

L'énergie des rayons ultraviolets abiotiques contenus dans le Soleil peut être calculée d'après la formule de Wien utilisée par Hertzsprung et K. Ångström:

$$E_{\lambda} = c_1 \int_0^{\lambda} \lambda^{-3} e^{-\frac{c_2}{\lambda T}} d\lambda = c_1 \frac{e^{-\frac{z}{\lambda}}}{z^4} \left[ \left(\frac{z}{\lambda}\right)^3 + 3\left(\frac{z}{\lambda}\right)^2 + 6\left(\frac{z}{\lambda}\right) + 6 \right],$$

$$z=\frac{c_2}{T}, \qquad c_2=14600.$$

et  $c_1$  pour le Soleil assimilé à un corps noir de 6000° est 11,54 ( $\lambda$  en  $\mu$ ). On trouve ainsi que l'énergie contenue dans le spectre solaire entre 3000 et 3100 u.Å. est égale environ à 0,04  $\frac{\text{cal. gr.}}{\text{cm}^2 \text{min.}}$ ; c'est-à-dire 0,16.107  $\frac{\text{ergs}}{\text{cm}^2 \text{min.}}$ .

Cette quantité d'énergie produirait un coup de soleil en une minute environ. Mais la quantité qui arrive au sol est environ 100 fois moindre, le coup de soleil sera donc produit pour les mêmes tissus au niveau de la mer en 100 minutes et à mesure qu'on s'élèvera pour des durées de plus en plus courtes, le minimum étant d'une minute.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur quelques sels organiques uraniques des monoacides de la série grasse. Note de M. G. Courtois, présentée par M. Ch. Moureu.

Parmi les sels uraniques des monoacides de la série grasse, on ne connaît bien jusqu'ici que l'acétate d'uranyle. Dittrich (') a fait l'étude physicochimique d'un certain nombre de ces composés, mais en opérant sur des solutions résultant de l'action de proportions théoriques d'acide organique et de monohydrate uranique en présence de l'eau; il ne chercha pas à isoler les sels de leurs solutions.

Dans le but d'étudier tous ces composés pour la détermination de leurs différents hydrates, nous avons cherché un procédé nous permettant de les obtenir dans un état de pureté aussi grand que possible.

Nous y sommes parvenus en utilisant la même réaction que Dittrich, mais en ayant soin d'opérer dans des conditions telles que les rapports entre les corps réagissant soient essentiellement variables. Généralement, il suffit de mettre en présence du monohydrate uranique pur UO³, H²O délayé dans l'eau, une quantité d'acide telle qu'il y en ait un excès notable. Il se produit, à la température du bain-marie, une solution de laquelle il se dépose, par refroidissement, des cristaux d'un hydrate bien défini, facile à isoler et à purifier.

Nous avons ainsi obtenu le formiate, l'acétate, le propionate, le butyrate, l'isobutyrate, le valérianate et l'isovalérianate d'uranyle.

<sup>(1)</sup> DITTRICH, Zeit. f. phys. Ch., t. XXIX, 1899, p. 449.

La composition de tous ces corps est établie d'une façon rigoureuse par dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'uranium.

Le formiate d'uranyle se présente sous forme de cristaux octaédriques jaunes répondant à la formule  $(H.CO^2)^2UO^2.H^2O$ . C'est un sel stable dans le vide phosphorique; il perd sa molécule d'eau à  $150^\circ$ . Abandonné en solution aqueuse saturée à l'obscurité, il se transforme peu à peu en un sel basique à peine soluble  $(HCO^2)^2UO^2,H^2O;UO^3,2H^2O$ . Il est presque insoluble dans l'acide formique, aussi l'addition de cet acide le précipite très bien cristallisé de ses solutions saturées.

L'acétate d'uranyle se prépare très bien par notre procédé et le sel obtenu est comparable à celui qui a été décrit par de nombreux auteurs; sa composition est représentée par la formule (CH³.CO²)²UO²,2H²O.

Le propionate d'uranyle est jaune, très bien cristallisé, de formule

$$(C^2H^5.CO^2)^2UO^2,_2H^2O.$$

Il se déshydrate très lentement dans un courant d'air sec et donne rapidement à 100° le sel anhydre. Il est peu soluble dans l'acide propionique et cristallise d'une telle solution à l'état de sel anhydre.

Le butyrate d'uranyle est aussi un dihydrate de formule

se présentant en cristaux jaunes. Il se déshydrate lentement dans l'air sec et fournit à 100° le sel anhydre. Il se dissout facilement dans l'acide butyrique pur en donnant naissance à un sel acide de formule

$$(C^3H^7.CO^2)^2UO^2,C^3H^7.CO^2H.$$

L'isobutyrate forme de petits cristaux jaunes de composition

Sa déshydratation dans l'air sec et à 100° donne le sel anhydre. Il forme également, par dissolution dans l'acide isobutyrique, un sel acide

$$\begin{pmatrix} CH^3 \\ CH^3 \end{pmatrix}$$
 CH. CO<sup>2</sup>)<sup>2</sup> UO<sup>2</sup>,  $\begin{pmatrix} CH^3 \\ CH^3 \end{pmatrix}$  CH. CO<sup>2</sup> H.

Le valérianate a l'aspect de lamelles nacrées blanc jaunâtre, constituées par un dihydrate (C<sup>4</sup>H<sup>9</sup>. CO<sup>2</sup>)<sup>2</sup>UO<sup>2</sup>, 2H<sup>2</sup>O, susceptible de se transformer en sel anhydre soit à l'air sec, soit à 100°. C'est le sel le moins soluble dans l'eau de la série.

L'isovalérianate d'uranyle, comme le sel normal, est un dihydrate et se présente aussi en lamelles blanc jaunâtre, il se déshydrate facilement dans l'air sec et à 100°. Il est soluble dans l'acide isovalérianique en formant un sel acide

$$\begin{pmatrix} \mathrm{CH^3} \\ \mathrm{CH^3} \end{pmatrix} \mathrm{CH} - \mathrm{CH^2.CO^2} \\ )^2 \, \mathrm{UO^2}, \\ \frac{\mathrm{CH^3}}{\mathrm{CH^3}} \\ \rangle \mathrm{CH} - \mathrm{CH^2.CO^2\,H}.$$

Dans le Tableau ci-dessous, nous donnons le poids de sel contenu dans 100<sup>cm³</sup> de solution aqueuse saturée de chacun de ces composés :

Ter	npérature	÷.
Formiate d'uranyle		7,20
Acétate d'uranyle	17	7,73
Proponiate d'uranyle	19	8,48
Butyrate d'uranyle Isobutyrate d'uranyle	17	10,53
Isovalérianate d'uranyle	20	$4,25 \\ 3,72$
	• 4	5,/2

Le formiate et l'acétate sont insolubles dans l'éther anhydre, tous les autres sels y sont au contraire solubles et fournissent une combinaison éthérée qui contient dans le cas du butyrate et de l'isovalérianate o<sup>mol</sup>,5 d'éther pour une de dihydrate. Les sels anhydres correspondants sont insolubles dans l'éther sec.

Tous ces composés s'hydrolysent plus ou moins facilement. Par exemple, une solution concentrée de formiate d'uranyle laisse déposer à l'obscurité en 24 heures le sel basique signalé plus haut. Dans les mêmes conditions, une solution concentrée d'acétate est stable; mais à la lumière diffuse, il se produit également un sel basique (CH³CO²)²UO², 2H²O; UO³, 2H²O. Zehenter (¹) avait attribué à ce même composé la formule (CH³CO²)²UO², UO²(OH)², 3,5H²O.

Les solutions concentrées des autres sels sont stables à la lumière diffuse. Si l'on abandonne les solutions saturées de ces différents sels à la lumière solaire dans un dispositif permettant de recueillir les gaz pouvant prendre naissance dans la décomposition, on constate que, dès le premier jour, la solution se trouble et laisse déposer peu à peu un hydrate violet uranosouranique, puis on observe la production d'un dégagement gazeux. Toutefois, dans le cas du formiate, il se précipite d'abord un sel basique blanc jaunâtre, puis du formiate uraneux, et il se dégage un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

<sup>(1)</sup> Zehenter, Monatshefte f. Chemie, t. XXI, 1900, p. 235.

Le mélange gazeux résultant de la décomposition des autres sels est toujours constitué par un mélange d'acide carbonique et de carbures d'hydrogène saturés.

Pour l'acétate, nous avons obtenu de l'anhydride carbonique et du méthane; pour le propionate, de l'anhydride carbonique et de l'éthane; pour les autres sels, on se trouve en présence d'anhydride carbonique et de divers carbures d'hydrogène saturés.

En résumé, nous avons réussi à préparer à l'état de pureté et cristallisés un certain nombre de sels organiques uraniques de la série grasse. Tous ces sels, sauf le formiate, contiennent deux molécules d'eau et forment un groupe très homogène; ils peuvent facilement être déshydratés pour donner le sel anhydre correspondant. Ils sont tous solubles dans l'eau et leurs solutions aqueuses saturées se décomposent sous l'action de la lumière solaire.

CHIMIE ORGANIQUE. — Hydrogénation par le sodammonium des carbures cycliques. Préparation du tétrahydrure de naphtaline. Note de MM. P. Lebeau et M. Picon, présentée par M. Ch. Moureu.

Les diverses méthodes d'hydrogénation qui peuvent fournir des produits moins saturés que les perhydrures ne permettent généralement d'obtenir que des mélanges de corps dont la séparation est souvent pénible, soit que la réaction employée ne soit pas complète comme dans le cas du sodium en milieu alcoolique (¹), soit qu'elle puisse facilement dépasser le produit intermédiaire cherché comme dans l'action de l'hydrogène en présence de catalyseurs ou celle de l'acide iodhydrique en présence de phosphore (²).

Le sodammonium permet de réaliser de telles hydrogénations sur les carbures polycycliques en fournissant un terme unique dans un état de pureté très satisfaisant.

Nous envisageons dans cette Note le cas de la naphtaline. Nous avons mis successivement en présence d'une molécule de ce carbure, 2, 4, 6, 8 et même 10 atomes de sodium en milieu ammoniac liquide.

<sup>(†)</sup> BAMBERGER et Kitschef, Berichte der deutschen chem. Gesell., t. XXIII, p. 1561.

<sup>(2)</sup> GROEBE et GUYE, Ibid., t. XVI, p. 3028.

Dans tous les cas, nous avons reconnu qu'il ne se dégageait pas d'hydrogène et, par suite, que la réaction s'opérait par addition. Les composés qui prennent finalement naissance sont le tétrahydrure de naphtaline et l'amidure de sodium; ces corps étant mélangés tantôt avec un excès de sodium, tantôt avec un excès de naphtaline suivant les proportions de matière réagissante.

L'action du sodammonium sur la naphtaline n'est pas instantanée et nous avons reconnu que, sous la pression ordinaire, vers — 40°, elle est encore incomplète après trois quarts d'heure, même en présence d'un grand excès de métal alcalin : il ne se produit dans ces conditions que 3<sup>mol</sup> à 3<sup>mol</sup>, 5 d'amidure de sodium pour 1<sup>mol</sup> de naphtaline. Il est nécessaire de terminer la réaction à 15° environ dans un autoclave.

A cet effet, le matras dans lequel s'effectue la réaction est introduit dans un récipient en acier étiré, éprouvé à 30 atm. Son couvercle possède trois ouvertures : la première communique avec un manomètre, la seconde avec une soupape de sûreté, la troisième avec un robinet à pointeau permettant de recueillir les gaz enfermés dans l'instrument. Les joints sont assurés par écrasement de rondelses de plomb.

Pour obtenir le tétrahydrure de naphtaline pur, on met en présence d'une quantité donnée de naphtaline pulvérisée un excès de sodium, et on liquéfie sur le tout de l'ammoniac. On enferme ensuite le matras dans l'autoclave, on laisse réchauffer, puis on ouvre le robinet de chasse des gaz. Après départ de l'ammoniac, on traite le magma huileux par de l'éther anhydre et l'on filtre sur du coton de verre dans une atmosphère d'hydrogène. On épuise le résidu cristallin par de l'éther et l'on obtient une solution absolument incolore. On évapore l'éther, puis on chasse les dernières portions de ce dissolvant dans le vide en présence d'acide sulfurique.

Le tétrahydrure ainsi obtenu est un liquide qui, bien qu'absolument incolore et ne contenant plus du tout de naphtaline, n'est pas rigoureusement pur. Solidifié, il fond à 2° au-dessous du point de fusion du corps pur. Distillé, il donne, même dans le vide,  $\frac{9}{10}$  de tétrahydrure de naphtaline très pur et  $\frac{1}{10}$  d'un produit condensé très légèrement jaune et ne distillant que vers 400°.

Le tétrahydrure bout à 208° sous la pression normale sans trace de condensation. Il se solidifie en une masse très bien cristallisée dans l'acétone carbonique et fond nettement à — 31°, mais ce corps est très mauvais conducteur de la chaleur et son point de fusion n'est bien net qu'en opérant dans des tubes plats en verre mince assez larges, dont l'épaisseur est inférieure à 1<sup>mm</sup>.

Les combustions ont donné les chiffres suivants:

		Trouvé.			
	Théorie.	I.	II.		
C	90,90	91,17	90,84		
$\text{H}\dots\dots\dots$	9,10	9,51	9,50		
	100,00	100,68	100,34		

C'est le tétrahydrure 1.2.3.4 déjà préparé par Bamberger et Kitschef (†). Nous avons en effet obtenu après sulfonation un acide dont le sel barytique est anhydre.

Le produit de condensation contient une forte proportion d'un composé solide défini, qu'on peut extraire de la façon suivante :

On lave 10<sup>8</sup> de produit condensé par 50<sup>8</sup> d'alcool froid; des produits liquides sont ainsi éliminés. On dissout le résidu dans l'alcool bouillant. Par refroidissement, il se sépare de belles paillettes cristallines très blanches fondant au bloc Maquenne à 99° et dont la composition correspond sensiblement à la formule C<sup>20</sup> H<sup>18</sup>.

			Trouvé.	
	Théorie.	I.	II.	III.
C	93,02	92,77	92,46	92,08
H	6,98	6,62	6.,95	7,09
	100,00	$\frac{-}{99,39}$	99,41	99,17

Nous n'avons pu identifier ce corps avec aucun des carbures connus.

Il ne peut distiller sans se décomposer. A la température de 400°, il donne comme produit volatil un liquide bouillant à 208°-209° qui semble être un mélange des carbures C'OH'O et C'OH'O ainsi qu'il résulte des combustions suivantes:

Théorie pour		Trouvé.			
C10 H10.	G10 H12.	I.	II.		
92,31	90,90	91,59	91,29		
7,69	9,10	8,09	8,33		
100,00	100,00	$\frac{-}{99,68}$	$\frac{-}{99,62}$		

En résumé, le sodammonium produit l'hydrogénation de la naphtaline en donnant dans la proportion de  $\frac{9}{10}$  du rendement théorique, le tétra-

<sup>(1)</sup> BAMBERGER et Kitschef, Berichte der deutschen chem. Gesell., t. XXIII, p. 1560.

hydrure C'OH'2 1.2.3.4. Son point d'ébullition est 208°. Il diffère peu de celui attribué par Leroux à ce carbure (206°-207°) (') provenant de l'action de l'hydrogène en présence de nickel réduit sur la naphtaline.

L'action hydrogénante du sodammonium est accompagnée de la formation d'amidure de sodium et l'on peut la formuler ainsi :

 $C^{10}H^8 + 4NH^3Na = C^{10}H^{12} + 4NH^2Na$ .

Nous poursuivons l'étude de la généralisation de cette méthode d'hydrogénation.

CHIMIE VÉGÉTALE. — Sur le développement du bourgeon chez une plante vivace (Châtaignier commun). Note de M. G. André, présentée par M. A. Gautier.

Je me suis proposé d'évaluer la quantité d'azote total et de matières minérales que peut emmagasiner le bourgeon du Châtaignier commun, depuis le moment où il a acquis un certain développement (milieu du mois de mai) jusqu'à l'époque où, ayant achevé son évolution, les feuilles qu'il porte sont sur le point de tomber (milieu d'octobre). Il peut être, en effet, intéressant de déterminer quel est, à différentes périodes, le mode de partage des matières nutritives entre la tige issue de ce bourgeon et les feuilles qu'elle porte, et de se rendre compte, à la fin de la végétation, si, d'une part, les feuilles se dépouillent par migration de tel ou tel élément au profit de la tige (ce phénomène ayant été l'objet de nombreuses controverses) et quel est, d'autre part, le poids des matières qu'elles soustraient définitivement à l'arbre au voisinage de leur chute.

Les tiges provenant du bourgeon ont été prélevées sur des branches de 4 ans d'un gros châtaignier taillé en têtard. Elles ont été, à chaque prélèvement, prises en nombre égal et à peu près de même longueur. Les résultats ci-joints sont rapportés à 100 tiges et aux feuilles qui y adhèrent. A la fin de l'expérience, ces tiges mesuraient plusieurs décimètres; elles étaient garnies chacune de 13 à 14 feuilles. Celles-ci, le 8 octobre, étaient encore vertes; seul, le bord des limbes commençait à jaunir. Voici le Tableau des analyses:

<sup>(1)</sup> Leroux, Comptes rendus, t. 139, p. 673.

	Matière séchée		Azote					
	à 110°.	totales.	. total.	PO <sup>4</sup> H <sup>3</sup> .	SO3.	Ca O.	MgO.	K²O.
		т	. 0	9				
		1, –	– 18 <i>ma</i>	t 1915.				
	41,0	s 1,717	, g	o,401	g _ g _	, g	o,151	o,541
roo tiges								
Feuilles	139,5	,		1,408			0,558	-
Total	180,5	8,022	4,943	1,809	0,876	1,449	0,709	1,559
	-	13	i. — 8 j	uin.				
.•	90.00						Į.	0.4
roo tiges	136,66	•	1,692			•	0,259	
Feuilles	475,00			2,280			•	
Total	611,66	24,413	12,617	2,936	2,159	6,542	1,589	5,036
		III.	— 15 j	uillet.				
			_					
100 tiges		8,291		-			0,432	
Feuilles	808,66	36,794	18,528	3,881	4,366	12,453	2,506	6,711
Total	1062,99	45,085	20,384	4,669	4,597	15,708	2,938	7,881
		1 V	. — 29	août.				
100 tiges	354,50	17,512	2,446	0,780	0,700	8,543	0,673	0,921
Feuilles	873,00	•		-			2,880	7,071
Total	1227,50					30,368	3,553	7,992
20001111111111	1227,00	74,000	,	-,2-2	~,~ 57	00,000	0,000	7,995
		V.	8 oct	obre.				
100 tiges	478,50	21,915	3,636	1,196	0,717	11,196	0,909	1,291
Feuilles	956,00							
Total	1434,50							
	1404,00	-5,000	,004	77744	5,555	-,,,,,,,,,,,	4,000	3,700

Les chiffres inscrits dans ce Tableau permettent de formuler les conclusions suivantes :

Le poids de la matière sèche des tiges et celui des feuilles va sans cesse en croissant jusqu'à la fin de la végétation. Le poids de ces dernières est environ le triple de celui des tiges le 18 mai; il n'est plus que le double de ce poids le 8 octobre. Après le 15 juillet, l'activité de la végétation diminuant, le poids de la matière sèche de l'ensemble, tiges + feuilles, augmente peu.

Le poids des cendres totales s'accroît rapidement; il décuple pendant le cours de l'expérience. Cet accroissement considérable est imputable surtout à la chaux.

Le poids de l'azote total augmente jusqu'à la fin de la végétation; cette augmentation est très accusée jusqu'au 15 juillet, comme celle de la

matière sèche. Après cette date l'augmentation est faible, car, la fonction d'assimilation se ralentissant, l'élaboration de l'azote subit un arrêt correspondant. Il faut remarquer que l'azote augmente dans les tiges jusqu'à doubler, entre le 15 juillet et le 8 octobre, comme si une partie de cet azote provenait d'un retour de cette substance ayant appartenu aux feuilles. Un phénomène à peu près analogue se passe pour l'acide phosphorique. Il y a augmentation totale de cette matière jusqu'au 29 août avec une très légère diminution entre le 29 août et le 8 octobre. Entre ces deux dates, on voit l'acide phosphorique de la feuille faire retour partiellement vers la tige.

Il n'en est plus de même pour l'acide sulfurique (soufre calculé en SO³). Son augmentation est continue, aussi bien dans les tiges que dans les feuilles; mais elle est surtout marquée dans les tiges après le 15 juillet. Un pareil enrichissement coïncide avec l'augmentation considérable de la chaux pendant la même période.

La chaux, ainsi que la chose était à prévoir, est la substance fixe qui présente le plus fort accroissement. Le poids de cette base est 25 fois plus grand le 8 octobre que le 18 mai; il augmente à la fois dans les tiges et les feuilles. Mais la répartition de cette base n'est pas la même dans ces deux organes aux divers stades du développement. La magnésie se comporte comme l'acide sulfurique; son augmentation est continue, aussi bien chez les tiges que chez les feuilles.

La potasse, également, augmente de façon continue. Cette base, le 18 mai, figure dans les tiges dans la proportion de 34,70 pour 100 du poids total; elle passe ensuite rapidement dans les feuilles et, le 8 octobre, les tiges n'en renferment plus que 13,3 pour 100 de l'ensemble.

En résumé, le rameau de l'année, au moins dans l'exemple ici considéré, s'enrichit continuement d'une manière absolue en azote et substances fixes, et, sauf dans le cas de l'acide phosphorique, les feuilles accumulent sans arrêt les matières nutritives indispensables. Le 8 octobre, deux semaines environ avant leur chute, les feuilles contiennent la majeure partie des matériaux que le rameau a fixés: soit 74,43 pour 100 des cendres totales; 83,89 pour 100 de l'azote total; 75,72 pour 100 de PO<sup>4</sup>H<sup>3</sup>; 89,52 pour 100 de SO<sup>3</sup>; 69,75 pour 100 de CaO; 77,63 pour 100 de MgO; 86,70 pour 100 de K<sup>2</sup>O. Le rameau de l'année conserve donc intégralement les substances qu'il a emmaganisées progressivement. Les feuilles ne se sont dépouillées que dans une faible mesure, au voisinage de leur chute, d'une partie des substances nutritives qu'elles avaient antérieurement accumulées; bien

qu'on puisse observer, dans beaucoup de cas, ce phénomène signalé par de nombreux auteurs, d'un retour notable de certains éléments de la feuille vers la tige: azote et acide phosphorique entre autres.

CHIMIE VÉGÉTALE. — Recherches sur la composition de la scille : le principe toxique. Note de M. W. Kopaczewski, présentée par M. E. Roux.

La scille (Scilla maritima L.) est un médicament, employé déjà par les anciens, comme diurétique. Vogel en 1812 et Tilloy en 1826 ont cru isoler une substance représentant les propriétés toxiques et diurétiques de la plante; depuis, de nombreux chimistes ont cherché à établir la composition de la scille (¹). Ces recherches n'ont pas abouti à la découverte d'une ou de plusieurs espèces chimiques possédant les propriétés de la plante même. C'est ainsi que les substances, préparées actuellement encore par E. Merck, ne sont, d'après leur auteur (²), que des extraits plus ou moins purifiés.

Étant données les propriétés très intéressantes de la scille, soit comme diurétique, signalées tout récemment encore par Pic et Bonnamour (3), soit comme poison pour les animaux nuisibles, nous avons repris l'étude de cette plante.

Après de longues recherches, nous avons réussi à isoler trois substances différentes de celles signalées jusqu'à présent, dont une substance amère et extrêmement toxique, une substance âcre, très faiblement toxique et douée des propriétés diurétiques, et un polysaccharide.

Nous allons décrire ici la substance toxique (4). Elle se trouve dans la plante fraîche ou dans les squames desséchées, dans la proportion de 0,20 à 0,37 pour 100, suivant la provenance, le temps de récolte et, pour la plante desséchée, suivant le degré de dessiccation.

Propriétés physiques. — C'est une poudre légèrement jaunâtre, très légère, non hygroscopique, possédant une odeur sui generis; elle est extrêmement amère, même à une dilution de 0,01 pour 100. Toutes les tentatives (préci-

<sup>(1)</sup> Cf. pour la bibliographie: Wurtz, Dictionnaire de Chimie, t. II, 2e Partie, p. 1485, et Wehmer, Pflanzenstoffe, 1911, p. 96 et suiv.

<sup>(2)</sup> Merck's Jahresbericht, 1911, p. 113-115.

<sup>(3)</sup> Presse médicale, t. CIV, 1912, p. 1053.

<sup>(4)</sup> Les détails seront publiés dans un Mémoire ultérieur.

pitation, évaporation spontanée, dissolution dans des solvants à différentes concentrations) pour obtenir un produit cristallisé ont été vaines.

La substance est très soluble dans les alcools saturés de la série grasse, dans l'acétone et l'acide acétique glacial; un peu soluble dans l'eau : maximum de la solubilité à chaud (+ 55°C.) = 0,1859 pour 100; elle est insoluble dans les solvants organiques habituels. Le point de fusion, pris au bloc Maquenne est 152°-154°. Le poids moléculaire, déterminé par la cryoscopie, est 335 (±24). La solution à 1 pour 100 dans l'alcool méthylique ne possède pas de pouvoir rotatoire.

Propriétés chimiques. — Le produit obtenu ne réduit pas les liqueurs de Fehling et de Böttcher, ni le nitrate d'argent en solution ammoniacale; la réduction ne se manifeste qu'après quelques minutes d'ébullition. Il n'est pas précipité par l'acétate ni par le sous-acétate de plomb; mais il est facilement précipité par ces réactifs en solutions ammoniacales.

La substance isolée est légèrement soluble dans les acides et les alcalis étendus et à froid, en se colorant et se décomposant, surtout à chaud. L'acide sulfurique concentré donne une solution brun foncé avec une fluorescence verte.

Par l'hydrolyse avec des acides ou alcalis étendus, la substance obtenue donne des produits fortement colorés, résiniformes, suivant la température à laquelle l'hydrolyse a été opérée. Après l'hydrolyse, le liquide réduit fortement la solution cupropotassique. Pour caractériser le sucre formé, nous en avons préparé l'osazone; celle-ci fondait à 227°-229° C. au bloc Maquenne et au microscope présentait l'aspect d'une glucosazone.

En opérant l'hydrolyse à froid avec de la soude concentrée (20 pour 100) et en précipitant le produit obtenu, autre que le glucose, par l'acide chlorhydrique (jusqu'à la neutralité) nous avons obtenu une substance jaune ocre, légèrement odorante, non cristallisée, dont nous allons étudier les propriétés. Dans le liquide surnageant, on a séparé le glucose à l'état d'osazone.

L'analyse qualitative de la substance toxique montre qu'elle est une substance ternaire. L'analyse élémentaire organique donne les résultats suivants:

```
Substance: 0, 1897 Substance: 0, 1850 CO^2 = 0,4452 C = 63, 18 pour 100 CO^2 = 0,4285 C = 63, 17 pour 100 H^2O = 0, 1303 H = 7,54 » H^2O = 0, 1285 H = 7,67 » C. R., 1914, 1<sup>ct</sup> Semestre. (T. 158, N° 21.)
```

# Moyenne de deux analyses.

C	63,27	pour	100
Н	7,63	»	
0	29,10	»	
C: H: O = 2.89:4	,15:1	•	

Étant donné le poids moléculaire de la substance (335), elle a pour formule C<sup>17</sup>H<sup>25</sup>O<sup>6</sup>.

Les échantillons, préparés suivant différentes méthodes, possédaient des constantes physiques analogues et la même composition.

Par conséquent, la substance toxique isolée de la scille, pour laquelle on peut conserver le nom de scillitine, est un glucoside non azoté.

PHYSIOLOGIE. — Recherches comparatives sur la concentration du sang artériel et du sang veineux à Paris, à Chamonix et au mont Blanc, par l'étude réfractométrique du sérum. Note de MM. RAGUL BAYEUX et PAUL CHEVALLIER, présentée par M. E. Roux.

Plusieurs savants ont émis l'opinion que l'hyperglobulie constatée par des numérations faites aux hautes altitudes ne traduit pas une véritable néoformation globulaire, mais seulement une augmentation relative du nombre des hématies due à la concentration du sérum sanguin sous l'action de la dépression barométrique. La présente Note apporte une contribution nouvelle à la solution de cette question : elle relate les résultats que nous ont donnés des recherches, entreprises en 1913, sur notre sang veineux et sur les sangs artériel et veineux de plusieurs séries de lapins, à Paris, à Chamonix et au mont Blanc.

Les recherches ont été faites à Chamonix (1050<sup>m</sup>), dans le laboratoire de M. Vallot; au mont Blanc, dans l'Observatoire des Bosses (4360<sup>m</sup>).

Pour déterminer la concentration du sérum sanguin à ces différentes altitudes, nous en avons étudié l'indice réfractométrique, méthode qui n'avait pas encore été employée dans les stations scientifiques de haute montagne.

Les travaux de Reiss et d'autres auteurs ont établi que les variations de l'indice réfractométrique du sérum sanguin sont fonction de la teneur du

sérum en albumines, les variations de l'urée n'y prenant qu'une part négligeable. Nous avons donc calculé le poids des albumines par rapport aux indices réfractométriques, d'après les Tables de Reiss, pour une température de 17°, 5.

Pour étudier notre sang veineux, nous avons ponctionné une veine du pli du coude. Pour celui des lapins, nous avons puisé le sang dans l'artère et dans la veine fémorales. Le sang a été mis à coaguler dans des tubes hermétiques, et le sérum a été examiné au bout de 18 heures, en moyenne. Les indices ont été déterminés avec un réfractomètre de Pulfrich-Zeiss, Les poids des albumines ont été chiffrés pour un litre de sérum.

Nous avons séjourné 2 mois à Chamonix et 9 jours à l'Observatoire du mont Blanc.

Les Tableaux suivants donnent les chiffres que nous avons obtenus dans ces diverses déterminations :

TABLEAU I.

Indices réfractométriques et quantités des albumines du sérum du sang veineux humain. à Paris, à Chamonix et au mont Blanc.

(Année 1913.)

• • •			Chamonix.		Mont Blanc.	
		Paris.	Après 15 jours.	Après 30 jours.	Après 3 jours.	Après 9 jours.
	Indice	1,35130	<b>»</b>	»	n	1,35148
BAYEUX:	Albumine. Indice	U	» 1,35078	" 1,35015	» 1,35185	90g
CHEVALIER :	Albumine.	85s, 5	86 <sup>e</sup>	825,4	$92^{g}, 3$	$87^{g}, 0$

On voit, d'après ce Tableau, que le sérum s'est concentré par suite du passage d'une altitude à une altitude plus élevée, et que l'acclimatation a diminué cette concentration aux deux altitudes différentes. La concentration la plus forte a été observée au début du séjour au mont Blanc sur le deuxième sujet, qui venait de subir les atteintes du mal de montagne.

TABLEAU II.

Indices réfractométriques et quantités des albumines du sérum des sangs artériel et veineux d'un lot de lapins étudiés à Paris.

	Sang a	rtériel.	Sang veineux.		
Lapins.	Indice.	Albumine.	Indice.	Albumine.	
I	1,34568	56,3	1,34735	66°, o	
II	1,34674	62,5	1,34682	63,0	
III	1,34539	54,6	1,34610	58,9	
IV	1,34562	56, o	1,34710	64,7	
V	1,34595	58,o	1,34764	67,8	
VI	1,346oo	58,3	1,34680	62,9	
VII	1,34604	58,5	1,34780	$68,_{7}$	
VIII	1,34810	70,5	1,34716	65,0	
Moyennes	1,34619	$\overline{59,4}$	1,34709	64,6	

D'après ce Tableau, le sérum du sang veineux est plus concentré que celui du sang artériel, dans la très grande majorité des cas. La concentration du sang du lapin est moins forte que celle de l'homme.

TABLEAU III.

Indices réfractométriques et quantités des albumines du sérum des sangs artériel et veineux de lapins saignés à Chamonix et au mont Blanc.

	Sang a	rtériel.	Sang vo	eineux.
Lapins.	Chamonix.	Mont Blanc.	Chamonix.	Mont Blanc.
K	1,34680=62,9	1,34818=71,0	1,34860=73 <sup>\$</sup> ,4	1,34973=80,0
D	1,34682 = 63,0	1,34810=70,5	1,34700 = 64, 1	» »
P	1,34747 = 66,8	1,34716 = 65,0	r,34742 = 66,6	1,34840 = 72,2
R	1,34600 = 58,3	1,34820=71,1	1,34675 = 62,6	1,34818=71,0
G	1,34690 = 63,5	1,34861 = 73.5	1,34720 = 65,2	1,3494o≐78,o
E	1,34700 = 64,1	1,34690 = 63,5	1,34810=70,5	1,34830 = 71,6
	1,34648 = 62,1	1,34747 = 66,8	$_{1,34786=69,0}$	1,34930 = 77,5
Moyennes.	1,34678 = 62,8	$\overline{1,34780=68,77}$	$\overline{1,34756} = 67,34$	1,34888 = 75,05

En résumé, les résultats numériques que nous venons de rapporter montrent que :

- 1° L'indice réfractométrique du sérum sanguin est plus élevé au mont Blanc que dans la plaine ou à Chamonix;
- 2º Le sérum du sang veineux possède un indice réfractométrique plus élevé que celui du sang artériel;

3° Cette différence entre les indices du sang artériel et du sang veineux est plus accentuée au mont Blanc qu'aux altitudes inférieures;

4º Il se produit donc une concentration du sérum sanguin par le passage aux hautes altitudes.

Enfin, cette concentration paraît due à la concentration des albumines, pour la plus grande part. Néanmoins, pour affirmer définitivement cette dernière proposition, il y aura lieu de reprendre la question par le procédé des pesées : c'est ce que nous ferons au cours de nos prochaines ascensions au mont Blanc.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — Inactivation des sérums par la chaleur. L'alexine ou complément est constituée par l'union de deux complexes, l'un formé par les savons de soude du sérum unis à la globuline (portion médiane du complément), l'autre par les savons de cholestérine unis à l'albumine (portion terminale du complément). Note de M. J. Tissot, présentée par M. d'Arsonval.

J'ai pu établir la constitution de l'alexine énoncée dans le titre ci-dessus par un ensemble de recherches poursuivies systématiquement depuis plusieurs années et qui ont porté principalement sur le déterminisme des conditions et du mécanisme des divers modes d'inactivation des sérums.

La comparaison du mécanisme de ces divers modes d'inactivation fait apparaître, de façon lumineuse, que ces phénomènes sont tous régis par des lois communes et en particulier par celles de la dissociation des savons du sérum.

C'est de l'ensemble des faits nouveaux établis dans mes recherches que résulte la connaissance de la constitution de l'alexine. Cet ensemble fait apparaître également une grosse partie du mécanisme de l'immunité, c'est-à-dire le mécanisme de la destruction de la cellule sensibilisée dans le sang, la sensibilisatrice ou corps immunisant ayant pour effet de donner à la cellule sensibilisée le pouvoir de dissocier les savons du sérum et cette dissociation provoquant la destruction de la cellule.

Je me bornerai, dans cette Note, à l'étude de l'inactivation des sérums par la chaleur.

Quand on détermine, pour les sérums de diverses espèces animales, le temps nécessaire à l'inactivation à diverses températures, on constate :

- 1° Qu'il n'y a pas de température fixe d'inactivation; un sérum s'inactive aussi bien à 50° qu'à 55°;
- 2° Que la vitesse d'inactivation est fonction du temps et de la température:
- 3º Que les vitesses d'inactivation diffèrent considérablement suivant les espèces animales;
- 4º Que l'ordre dans lequel croît la vitesse d'inactivation par la chaleur. dans ces diverses espèces de sérums, est le même que l'ordre de croissance de la vitesse d'inactivation par les autres modes, la dialyse, par exemple;
- 5° Que l'inactivation d'un sérum se produit également à la température ambiante, dans des conditions où des solutions de ferments diminuent peu d'activité.

Ces faits permettent de conclure :

- 1º Que l'alexine n'est pas un ferment;
- 2º Que l'inactivation d'un sérum par la chaleur, étant fonction du temps et de la température, résulte de phénomènes chimiques de combinaison ou de dissociation.

Les phénomènes chimiques que j'ai pu constater dans les sérums chauffés à une température voisine de  $55^{\circ}$  sont les suivants :

A. Modifications de l'acidité mesurée à la phénolphtaleine et de l'alcalinité mesurée au tournesol. — L'acidité décelable à la phénolphtaleine, que les sérums présentent d'une façon à peu près constante, est due, en grande partie, aux acides gras (acide oléique) de la portion dissociée des savons que contient le sérum. Agité suffisamment avec de l'éther, le sérum perd sa réaction acide à la phtaléine et devient plus alcalin au tournesol.

Par le chauffage à 55°, la réaction acide du sérum, mesurée à la phénolphtaléine, diminue toujours très nettement, tandis que la réaction alcaline, mesurée au tournesol, augmente.

- B. Modification de la sensibilité des albuminoïdes du sérum à la précipitation:
- 1° Une proportion de sulfate de soude ou de sulfate d'ammoniaque, qui ne détermine pas de précipité dans du sérum normal, détermine un précipité très net dans ce même sérum chauffé 30 à 40 minutes à 55°.
- 2º L'acide carbonique détermine un précipité plus abondant dans le sérum chauffé que dans le sérum normal.
  - 3º Après séparation de la partie médiane du complément, la portion

terminale ou albumineuse présente, après chaussage à 55°, les mêmes altérations que le sérum complet.

4° Le sérum, dialysé puis chauffé à 55°, laisse apparaître, après épuisement par l'éther, un précipité plus considérable que celui que fournit, dans les mêmes conditions, le même sérum dialysé non chauffé. La valeur du précipité décroît à mesure que la température de chauffage s'accroît.

5° Le sérum, agité préalablement avec de l'éther, laisse précipiter moins

de globuline, par dialyse, que le sérum normal.

- C. Modifications de la proportion de cholestérine directement extractible par l'éther:
- 1° La proportion de cholestérine extractible directement par l'éther est moindre dans le sérum chauffé que dans le sérum normal;
- 2º Cette diminution est d'autant plus forte que la durée et la température du chauffage sont plus élevés;
- 3° Ces modifications s'effectuent à un degré encore plus accentué dans la partie terminale du complément isolée que dans le sérum normal.

L'ensemble de ces faits signifie que la chaleur détermine la fixation de l'acide oléique sur les albuminoïdes du sérum, fixation entraînant la dissociation progressive des savons.

Cette conclusion est justifiée par les deux preuves suivantes :

1° Si l'on ajoute au sérum un corps qui met obstacle à la dissociation des savons, une quantité convenable d'alcali par exemple, la coagulation des albuminoïdes est empêchée, même à une température de 90°-95°, alors que du sérum témoin coagule complètement.

Ce fait explique le mécanisme de la coagulation des albuminoïdes par la chaleur.

2º Si l'on ajoute au sérum du sulfate de soude à la proportion de 25 pour 100 ou du chlorure de sodium à saturation, les savons qu'il contient subissent un commencement de précipitation.

Du sérum ainsi salé est protégé contre un chauffage juste suffisant à inactiver un sérum intact, parce que le changement de l'état colloïdal des savons met obstacle aux modifications chimiques que la chaleur apporte dans les sérums. Si le pouvoir hémolytique de ce sérum est atteint par le chauffage, l'addition de globuline, après dialyse du sel surajouté, le rétablit, ce qui montre que, dans tous les cas, le chauffage n'atteint pas la portion terminale du complément.

Büchner avait déjà montré que le pouvoir bactéricide d'un sérum ainsi salé est protégé contre l'action ménagée de la chaleur.

Le rapprochement de ces faits permet de conclure que le pouvoir bactéricide des sérums est dû aux savons que contiennent la portion médiane (savons de soude liés à la globuline) et la portion terminale (savons de cholestérine liés à l'albumine) du complément.

ZOOLOGIE. — Trochicola enterica nov. gen. nov. sp., Eucopépode parasite de l'intestin des Troques. Note (¹) de M. Robert Dolleus, présentée par M. Yves Delage.

Aux laboratoires maritimes de Saint-Vaast-la-Hougue (Manche) en 1912 et de Roscoff (Finistère) en 1913, pendant les mois d'août et septembre, j'ai examiné un grand nombre de Gastéropodes de la famille des *Trochidæ*, dans le but d'y rencontrer des larves de Distomes parasites.

A Saint-Vaast-la-Hougue, chez Zizyphinus zizyphinus L. et chez Gibbula cineraria L., à Roscoff jusqu'ici seulement chez Gibbula cineraria L., j'ai rencontré, en outre des cercaires de Distomes, un Crustacé parasite, dont l'existence n'avait pas encore été remarquée.

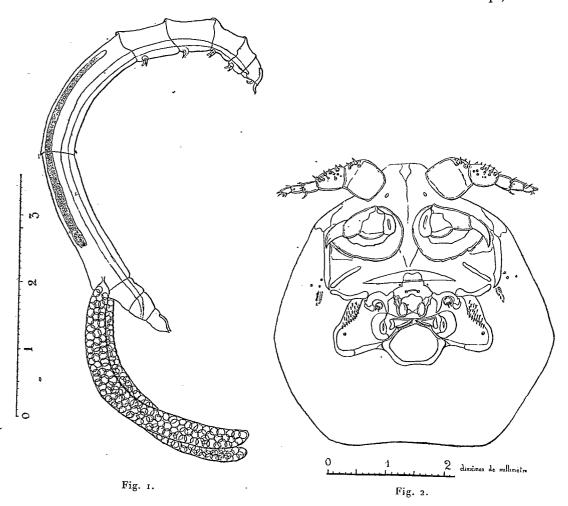
Ce Crustacé est un Eucopépode très modifié par le parasitisme. Il ne m'a pas été possible de le rattacher à un genre connu; je propose de le nommer, en raison de l'habitat de la  $\, \varphi \, : Trochicola \, enterica \, nov. \, gen. \, nov. \, sp.$ 

La femelle est parasite dans le tube digestif de l'hôte. Elle se présente sous la forme d'un corps allongé, à peu près cylindrique, vermiforme, engagé presque tout entier dans le rectum du Troque. Il n'en dépasse qu'une partie de l'abdomen, à partir d'un peu au-dessus des ouvertures génitales.

Les sacs ovigères, très allongés, dépassent le repli palléal de l'hôte. L'animal est dans son ensemble, d'un rouge vermillon, quelquefois d'un rouge carminé. La couleur vive permet de le voir en place dans le tube digestif du Troque, à travers les téguments. Il a une courbure ventrale qui est celle de la portion terminale du tube digestif de son hôte; il en a aussi à peu près le diamètre. Il occupe ainsi toute la place, rendant impossible l'établissement d'un second parasite de la même espèce; ceci explique pourquoi on ne rencontre jamais qu'un seul individu de Trochicola enterica R. D.  $\mathcal{P}$  par Troque parasité.

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 18 mai 1914.

La dissection est nécessaire pour extraire *Trochicola enterica* R. D. Q du tube digestif; il s'y maintient en effet très solidement, grâce aux crochets terminant ses appendices. Mis en observation dans un cristallisoir, il présente, sur le fond, des mouvements assez vifs de ses appendices et fait varier la courbure de son corps, mais



il reste couché sur le côté, sans pouvoir sensiblement se déplacer, n'étant pas adapté à une locomotion en liberté.

La taille des individus est en rapport étroit avec celle de l'hôte, les individus moyens, tels que celui représenté par la figure 1, ont une longueur d'environ 7<sup>mm</sup>, 5 du rostre à l'extrémité de la furca et des sacs ovigères de 3<sup>mm</sup>, 8 de longueur en moyenne. Chez les individus plus grands, les sacs ovigères atteignent ordinairement 4<sup>mm</sup> avec un diamètre variant de 0<sup>mm</sup>, 3 à 0<sup>mm</sup>, 4.

La tête ou céphalon est très nettement individualisée, elle porte un certain

C. R., 1914, 1° Semestre. (T. 158, N° 21.)

nombre d'appendices dont les derniers sont difficiles à caractériser et à homologuer avec ceux des Copépodes libres.

La figure 2, d'après un individu d'assez grande taille (céphalon d'une longueur de

omm, 475), montre comment sont disposés les appendices.

Les antennules (A<sub>1</sub>) comportent cinq articles, les antennes (A<sub>2</sub>) m'ont paru avoir trois articles, elles sont uniramées et terminées chacune par un crochet dont les mouvements sont très vigoureux.

Les mandibules (Ma) sont réduites à un mamelon articulé terminé par deux fortes soies. Je n'ai pu caractériser la totalité des appendices maxillaires typiques, ou même leurs vestiges ( $Mx_1$ ,  $Mx_2$ ,  $Mx_p$ ). Je crois cependant pouvoir appeler secondes maxilles ( $Mx_2$ ) la paire d'appendices en forme de lamelles triangulaires garnies postérieurement d'une frange de soies, qui est nettement observable au-dessous de la bouche, et dont, sur le vivant, les mouvements latéraux, de droite à gauche, sont bien visibles. Le céphalon comporte des renforcements chitineux très marqués et de nombreuses soies ensorielles.

Une paire de plages de chitine renforcée, située en dehors des mandibules et sur toute la hauteur de l'appareil buccal, présente à peu près la forme de losange et est garnie de très fortes soies raides infléchies obliquement dès leur base d'insertion, à la fois de dehors en dedans et d'avant en arrière. Le thorax ou péréion, à peu près cylindrique, fait suite au céphalon, il porte les péréiopodes et est composé de cinq segments. Dorsalement, le bord postérieur de la carapace de chaque segment thoracique empiète sur le segment suivant.

Les quatre premières paires (Th<sub>1</sub>, Th<sub>2</sub>, Th<sub>3</sub>, Th<sub>4</sub>) de péréiopodes sont nettement biramées et possèdent une rame externe terminée par un crochet et une rame interne peu robuste. La cinquième paire (Th<sub>3</sub>) est atrophiée et réduite à une sorte de pointe

de chitine en forme d'aiguillon très court.

Le premier segment abdominal est de même diamètre que le dernier segment thoracique, auquel il fait suite directement; il supporte les ouvertures génitales et les sacs ovigères. A ce segment génital (numéroté 1+2), font suite les deux segments abdominaux suivants qui sont d'un diamètre plus faible et l'abdomen se termine par le telson (numéroté 5) portant la furca, dépourvue de soies.

Les dimensions d'un individu moyen, tel que celui représenté sur la figure 1, sont les suivantes : du céphalon à la furca 7<sup>mm</sup>,5; soit : céphalon o<sup>mm</sup>,3, du céphalon au cinquième péréiopode 3<sup>mm</sup>,8, de ce cinquième péréiopode à l'extrémité de la furca 3<sup>mm</sup>,4. De l'insertion du sac ovigère à l'extrémité de la furca 1<sup>mm</sup>,2. Le sac ovigère, qui a ordinairement une longueur de 3<sup>mm</sup>,8 chez les individus de taille moyenne, contient un grand nombre d'œufs sphériques ou un peu ovoïdes. Ces œufs, lorsqu'ils sont prêts à éclore, mesurent o<sup>mm</sup>, 15 suivant leur grand axe (sens antéro-postérieur du Naulins) et o<sup>mm</sup>, 125 suivant leur petit axe (sens transversal de droite à gauche du Naulins).

Trochicola enterica R. D. me paraît différer beaucoup des autres Copépodes parasites du tube digestif des Mollusques.

Il présente néanmoins une certaine ressemblance, en grande partie due

à la convergence, avec Mytilicola intestinalis Steuer (1) trouvé par Steuer chez Mytilus galloprovincialis Lamck. dans la Méditerranée, à Trieste, et

qui existe aussi sur les côtes de l'océan Atlantique (Arcachon).

Chez Mytilicola intestinalis Steuer, le of et la Q sont parasites à demeure dans la même Moule qui peut héberger jusqu'à 50 individus. Chez Trochicola enterica R. D. la o seule est à demeure dans le Troque et il n'y a jamais qu'un seul individu.

EMBRYOGENIE. - Sur l'existence d'un rythme périodique dans le déterminisme des premiers phénomènes du développement parthénogénétique expérimental chez l'Oursin. Note de M. M. HERLANT, présentée par M. Henneguy.

On sait que le développement parthénogénétique expérimental de l'œuf d'Oursin (Paracentrotus lividus) exige toujours l'intervention successive de deux agents physico-chimiques différents. Dans le procédé-type de Loeb, le premier est un acide gras, le second une solution hypertonique. Cette méthode donne des résultats tout aussi brillants à Banyuls-sur-Mer qu'à Woods Hole.

- I. L'acide butyrique détermine l'activation des œufs; celle-ci se traduit essentiellement par l'apparition d'une puissante irradiation autour du pronucleus femelle. L'observation in vivo et continue d'un œuf, activé de cette manière et non traité ensuite par la solution hypertonique, montre que, après avoir atteint son apogée en 2 heures environ, cette irradiation s'estompe progressivement et disparaît. Mais elle ne tarde pas à réapparaître, atteint de nouveau, 3 heures après l'activation, un développement aussi étendu que la première fois, puis disparaît à son tour. Fréquemment le même phénomène cyclique se reproduit une troisième et parfois une quatrième fois. Jamais ces œufs ne présentent de segmentation véritable.
- II. Le traitement hypertonique des œufs activés a pour effet d'y faire apparaître des asters accessoires; ceux-ci se développent indépendamment de l'aster qui entoure le pronucleus et ils sont d'autant plus nombreux que

<sup>(1)</sup> Ad. Steuer, Mytilicola intestinalis n. gen. n. sp. aus dem Darme von Mytilus galloprovincialis Lamck. (Vorläufige Mittheilung) (Zoologischer Anzeiger, Bd. XXV, 1er sept. 1902, no 680, p. 635-637, 2 figures); Mytilicola intestinalis n. gen. n. sp. (Arbeiten zoolog. Institut Wien, t. XV, 1903, p. 1-46, Pl. I-V).

la solution a agi pendant plus longtemps. Cette durée d'action présente, au point de vue de l'obtention du maximum de segmentations, un optimum étroitement défini; il correspond à la formation, chez tous ou presque tous les œufs d'un lot, d'un, deux ou trois asters accessoires. Passé ce point critique, il s'en forme trop et la segmentation devient rapidement impossible; avant d'y arriver, il ne s'en forme pas, et la segmentation ne se produit pas plus que chez les œufs traités par l'acide butyrique seul.

III. Au lieu d'appliquer le traitement hypertonique simultanément à tous les œufs, on peut les répartir en une série de lots qui, après activation par l'acide butyrique, sont remis pendant un temps de plus en plus long dans l'eau de mer normale. Après cet intervalle qui, dans mes expériences, différait pour chaque lot de 5 minutes, on les traite tous par la même solution hypertonique et pendant une durée uniforme, de 30 minutes par exemple. On voit alors que les asters accessoires se forment en nombre d'autant plus considérable que l'intervalle séparant les deux « temps » de la parthénogenèse a été plus long. Comme dans l'expérience II, le nombre des segmentations atteint son maximum dans le lot où la presque totalité des œufs en contiennent un, deux ou trois : ce premier optimum correspond à un intervalle de 20 minutes. Lorsque celui-ci est de 40 à 50 minutes, on n'observe plus aucune segmentation, mais, en revanche, le nombre des asters accessoires passe là par un maximum; il décroît ensuite régulièrement et les lots à intervalle de 95 à 100 minutes ne contiennent plus de cytasters. Au cours de cette décroissance, un deuxième optimum pour la segmentation apparaît et correspond au lot où l'intervalle entre les deux traitements a été de 70 minutes; le nombre des asters accessoires n'y est plus que de un à trois par œuf et le pourcentage (95 pour 100 environ) des œufs qui se divisent y est aussi élevé que pour le premier optimum. Dans quelques cas, il a été possible d'en observer un troisième, répondant aux lots à intervalle de 115 à 120 minutes; mais le nombre des segmentations y dépasse exceptionnellement 10 pour 100.

# IV. Ces faits conduisent aux conclusions suivantes:

L'expérience I montre que l'activation pure et simple produite par l'acide gras comporte l'évolution complète d'au moins deux cycles successifs d'irradiations, développées autour du pronucléus femelle par l'activité rythmique de son centrosome.

L'expérience II montre que l'action essentielle qu'il faut demander à la solution hypertonique, celle qui en fera réellement le second facteur de la

parthénogenèse expérimentale chez l'Oursin, c'est la formation d'un nombre restreint d'asters accessoires (un à trois).

. L'expérience III synthétise les enseignements des deux précédentes. Elle montre que la formation des asters accessoires ne dépend pas seulement de la durée du traitement hypertonique, mais aussi d'une aptitude particulière que l'œuf acquiert progressivement au cours de son activation et qui passe par un maximum pour décroître ensuite et disparaître. Elle montre aussi qu'à deux reprises au moins, au cours de l'activation, une même solution hypertonique, agissant pendant le même temps, peut réaliser l'optimum des conditions favorables à la segmentation. Cela signifie que, pour avoir toute son efficacité, l'intervention d'un nombre convenable d'asters accessoires doit se produire à un moment précis de l'évolution cyclique que parcourt, à deux reprises au moins, également, l'activité du centrosome femelle. Ces faits s'accordent fort bien avec les idées émises par Delage et qui ont guidé cet auteur dans ses expériences de parthénogenèse. Ils permettent aussi d'identifier parfaitement, au moins dans ses grandes lignes, le mécanisme de la parthénogenèse chimique de l'œuf d'Oursin et celui de la parthénogenèse traumatique chez les Amphibiens. L'étude cytologique précisera dans quelles limites.

Il me paraît, par contre, impossible de les concilier avec les hypothèses soutenues par J. Loeb, à savoir que le premier temps de la parthénogenèse expérimentale (formation de la membrane) engage les réactions chimiques de l'œuf dans une mauvaise voie, conduisant directement à la cytolyse, la solution hypertonique ayant pour effet d'arrêter celle-ci à temps en redressant des oxydations supposées défectueuses.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — Contribution à l'étude de la constitution de la bile vésiculaire des bovidés et de sa partie lipoïde. Note (') de M. Ch.-A. Rolland, présentée par M. Armand Gautier.

La présente Note a pour but de faire connaître les divers résultats des travaux que nous poursuivons depuis deux ans dans le but de déterminer d'une manière précise la constitution chimique de la bile des bovidés et de sa partie lipoïdie.

Nos travaux ont été effectués sur la bile d'animaux se trouvant dans des conditions physiologiques ou pathologiques nettement déterminées.

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 18 mai 1914.

Dans une première série de recherches, nous avons choisi nos animatix parmi les meilleurs sujets des abattoirs de Paris, en pleine activité physiologique et en parfait état de santé.

La température rectale variait de 39°, 3 à 39°, 7 et le nombre des pulsations, de 40 à 56 à la minute.

Nombre d'animaux.	Espèces.	Age approximatif.	Poids vif à l'abattoir.	Poids du foie et de la rate.	Contenu des vésicules.
19	Bœuf.	3 ans à 6 ans.	600 à 950	8 à 11	295 à 616
9	Taureau.	3 ans à 7 ans.	800 à 900	9 à 11	382 à 620
23	Vache.	5 ans à 8 ans.	500 à 700	8 à 10	280 à 564

Dans une seconde série de recherches, nous avons employé les vésicules biliaires d'animaux présentant les conditions physiologiques ou pathologiques suivantes: (A) 4 vaches pleines, 6 à 7 ans. (B) 5 vaches castrées, 5 à 6 ans. (C) 3 vieux bœufs, 14 à 15 ans. (D) 4 bœufs de 4 à 5 ans, primés dans les concours. (E) 4 bœufs, 4 à 5 ans, tuberculeux ('). (F) 3 vaches, 6 à 7 ans, tuberculeuses (').

Procédé d'extraction. — Les vésicules sont extraites immédiatement après l'abatage de l'animal; on en recueille la bile en recevant celle-ci aseptiquement dans des récipients en verre préalablement soigneusement nettoyés et stérilisés, afin d'éviter toute altération.

Nous avons constaté que, pour les animaux absolument sains, la bile était constituée par un liquide limpide vert jaunâtre, visqueux, alcalin (2), entièrement soluble dans l'eau distillée, d'une densité comprise entre 1022 et 1025 à +17°.

Au contraire, chez les animaux dans un état pathologique marqué, celle-ci était jaunâtre ou brunâtre, neutre et même parfois légèrement acide.

Les substances lipoïdes ont été obtenues en épuisant l'extrait alcoolique biliaire par l'éther rectifié; après évaporation, le résidu est repris par l'éther anhydre distillé sur le sodium.

Méthodes de dosage. — Les matières minérales ont été dosées par les procédés classiques après destruction des matières organiques.

Lipoïdes phosphorés. — L'extrait éthéré est calciné avec du carbonate et du nitrate de soude purs, le résidu blanc est repris par l'eau acidulée; après neutra-lisation, on précipite le phosphore par la mixture magnésienne et l'on effectue la pesée à l'état de pyrophosphate de magnésie.

$$\frac{\text{Poids trouvé P}^{2}\text{O}^{3}\times 100}{8,79} = \text{lécithine distéarique, C}^{44}\text{H}^{88}\text{NPO}^{9}.$$

<sup>(1)</sup> Tous les animaux des séries E et F ont donné deux réactions positives à la tuberculine.

<sup>(2) 10&</sup>lt;sup>cm3</sup> de cette bile étaient neutralisés par 7<sup>cm3</sup> à 10<sup>cm3</sup> d'acide acétique à 1 pour 1000.

Cholestérine libre. — On la sépare de ses éthers par la méthode de Windaus (précipitation sous forme d'un complexe digitonine-cholestérine).

Acides gras libres, totaux et combinés à l'état de glycérides. — (Dosés d'après la technique indiquée par Bertrand et Thomas, Chimie biologique, Paris, 1910.)

<b>.</b>	Bœuf.	Vache.	Taureau.	Vaches pleines (A).	Vaches castrées (B).	Bœufs vieux (C).	Bœufs primés (D).	Bœufs tuber- culeux (E).	Vaches tubercu- leuses (F).
Résidu sec.,	88,71	89,25	88,14	87,72	88,79	90,92	89,80	87,60	86,80
Cendres (exemptes de char-	-			0.4	0	2 6-	./	-2 60	12,50
bon)	14,09	11,78	13,04	12,64	12,78	13,62	14,29	13,60	2,38
Chlorures en NaCl	2,50	2,22	2,42	2,40	2,43	2,71	2,68	2,50	
Phosphates en P <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	1,53	1,24	1,37	1,32	1,34	1,62	$\iota,58$	1,40	1,31
Azote total	2,44	2,19	2,32	2,34	2,35	2,53	2,51	2,46	2,30
Fer (Lapicque)	0,0175	0,016	0,0165	0,016	0,018	0,010	0,017	0,012	0,011
Sels biliaires	16,32	15,26	15,98	18,20	17,40	16,50	19,30	13, 15	13,42
Pseudomucine	5,11	4,85	5,27	5,70	4,75	4,25.	5,92	4,10	3,80
Extrait éthéré (repris par	•							× 0	0
l'éther anhydre)	1,623	1,515	1,426	$_{1},769$	1,731	1,598	1,740	1,596	1,620
Cholestérine libre (1)	0,169	0,190	0,164	0,267	0,253	0,129	0,259	0,080	0,098
Lécithines distéariques	0,054	0,077	0,040	0,079	0,077	0,087	0,076	0,096	0,092
Acides gras totaux (2) (en acide oléique)	1,293	1,150	1,121	1,310	1,297	1,278	108,1	1,315	1,324
Acides gras libres (en acide oléique)	0,064	0,059	0,055	0,056	0,054	0,049	0,053	0,058	0,062
Acides gras combinés (en acide oléique)	1,229	1,091	1,066	1,254	1,243	1,229	1,248	1,257	1,262
Recherche des pigments gras (3) (lipochromes)	*	présence	e présence	présence	présence	présence	présence	présence	présence
Recherche des acides gras volatils	011	. 0	o	o	o	o	0	o	O
Recherche des pigments biliaires	9	o	o	o	o	0	o	o	o

<sup>(1)</sup> Nous avons identifié la cholestérine libre par son point de fusion et la réaction de Lieberman-Bürchard.

<sup>(2)</sup> Dans l'extrait éthéré nous avons isolé des grains présentant à la lumière polarisée une biréfringence caractéristique, qui après chromages, se colorent en rouge violet par le « nilblau » dont il ne nous a pas été possible d'établir la nature avec certitude (combinaisons labiles de cholestérine ou éthers de celle-ci avec les acides gras).

<sup>(3)</sup> Par le procédé de Neumanno, SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> + KI, les lipochromes se colorent en vert bleu.

Le Tableau précédent représente la moyenne d'un nombre assez considérable de dosages, celle-ci ayant été établie sur l'ensemble de 2 à 3 analyses par élément et par animal mis en expérience.

Nos chiffres sont rapportés à 1000 de substance fraîche.

Conclusions. — Les résultats analytiques que nous avons obtenus montrent que les variations entre les divers éléments sont, en général, très peu considérables.

Tandis que, chez les animaux dans un état plus ou moins pathologique, le résidu ou les matières minérales et l'azote ont une tendance à baisser, on constate, chez ceux-ci, une augmentation assez sensible des matières grasses et des lipoïdes.

Dans l'extrême vieillesse et chez les animaux atteints de maladies infectieuses, on constate une diminution des cholestérines libres et une augmentation des lipoïdes phosphorés.

Quant au fer, les variations sont presque nulles, sauf dans les cas de tuberculose, où il y a tendance à la diminution.

GÉOLOGIE. — Sur l'histoire des dernières glaciations rhodaniennes dans le bassin de Belley. Note de MM. Maurice Gignoux et Paul Combaz, transmise par M. Ch. Depéret.

La dernière période pendant laquelle le bassin de Belley ait été occupé par les glaciers se place entre l'époque würmienne (stade de Lagnieu: C. Depéret) et l'époque néowürmienne (stade de Collonges-Fort l'Écluse: W. Kilian). Les stationnements glaciaires dont on peut retrouver les traces dans cette région appartiennent donc à des stades de retrait du glacier würmien, stades antérieurs à l'incursion néowürmienne, laquelle est restée confinée dans la plaine suisse (Rhône) et aux environs de Chambéry (Isère).

- 1º A l'époque würmienne (cf. Penck-Brückner), le glacier recouvrait encore une bonne partie des hauts plateaux du Bugey, et par conséquent devait noyer toute l'entrée de la cluse des Hôpitaux, bien au delà de Rossillon; il occupait encore le Valromey, y pénétrant à la fois par le Sud et par le Nord (col de Richemond); enfin, suivant la vallée du Rhône, il s'avançait jusqu'aux moraines de Lagnieu, comme l'a montré M. Depéret.
- 2º Une première phase de retrait intéressante à distinguer correspond à l'abandon, par les glaces, du Valromey et de la cluse des Hôpitaux : elle a

laissé à l'entrée de ces deux vallées des barrages morainiques très importants.

A. A l'entrée de la cluse des Hôpitaux, aux environs de Rossillon et de Contrevoz, on observe en effet une puissante accumulation de graviers et de cailloutis, interprétée sur la carte géologique (feuille Chambéry) comme alluvions préglaciaires; sa partie supérieure est au contraire purement glaciaire, en raison de sa topographie [dépressions fermées (¹)] et des blocs erratiques et cailloux striés qu'on y trouve; quant à la base de ce complexe de remblaiement, elle a un facies plus torrentiel ou fluviatile, mais elle est liée intimement au glaciaire qui la surmonte.

On peut y voir des alluvions de progression, d'âge tout au plus préwurmien; aussi nous ne croyons pas qu'elles aient rien de commun avec les alluvions prérissiennes, si bien étudiées dans les environs d'Ambérieu par M. Depéret, qui y a retrouvé la trace d'un Rhône préglaciaire ayant traversé la cluse des Hôpitaux. Ces vallums de Rossillon-Contrevoz, barrant l'entrée de la cluse des Hôpitaux, témoignent donc d'une époque où un lobe marginal presque mort du glacier rhodanien s'arrêtait au seuil de la cluse, sans y pénétrer. Ces formations se prolongent ainsi vers le Nord-Est, jusqu'au-dessus de Virieu-le-Grand, sous forme d'un replat à 360<sup>m</sup> environ.

- B. L'entrée du Valromey est également barrée par des vallums transversaux (Est-Ouest) fort nets, visibles par exemple à la vierge de Don, et au point 270 (en réalité 370). D'après leur altitude, ces vallums doivent être à peu près contemporains du stade de Virieu-Rossillon. En arrière, plus au Nord, s'étendent les formations glaciaires plus anciennes du Valromey (maximum würmien).
- C. A ce stade de Virieu-Rossillon, le glacier rhodanien recouvrait une bonne partie des plateaux des environs de Belley, plateaux témoignant d'une surface d'érosion très ancienne et très évoluée, dont les combes oxfordiennes et liasiques (à 220<sup>m</sup> environ) étaient occupées par les glaces, tandis qu'émergeaient les « côtes » bajociennes et portlandiennes. Qant au front de la nappe glaciaire, il était sûrement en amont de Lagnieu : peut-être occupait-il encore la cuvette terminale de Morestel, ou bien s'arrêtait-il aux environs de Brégnier-Cordon.

Là, nous avons en effet observé les traces d'un stationnement glaciaire, dans le seuil où passe le chemin de fer au nord de la montagne de Cordon;

<sup>(1)</sup> Déjà notées par MM. A. Martin et E. de Martonne (Thèse de l'Abbé Martin).

le petit lac de Pluvis (12<sup>m</sup> de profondeur) marque ici l'emplacement d'une cuvette terminale secondaire, dominée vers l'aval par un rempart morainique (blocs erratiques à la Bruyère) passant à une terrasse fluvioglaciaire (village de Brégnier). Plus en amont, entre Peyrieu et Peyzieu, des moraines laté-

rales semblent se rapporter à ce stade.

3º Une phase ultérieure correspond à un moment où le glacier, ayant abandonné les plateaux du bassin de Belley, restait confiné dans les vallées qui les découpent (stade de Brens-Belley de M. Kilian) (¹). Il s'avançait par la cluse de Pierre-Châtel jusqu'à l'ouest de la gare de Brens où subsiste un lambeau de moraine frontale; la terrasse de Peyrieu au Sud-Ouest est une dépendance, actuellement isolée par le creusement du Furans (12<sup>m</sup>). En outre, il pénétrait dans la dépression de Belley par la cluse du lac de Bare, au débouché de laquelle s'observe une cuvette terminale encerclée par des moraines (à Coron et sous Muzin).

4º Une dernière phase enfin correspond à l'abandon par les glaces des cluses du lac de Bare et de Pierre-Châtel; la langue glaciaire restait alors confinée dans la dépression Vions-Culoz-Artemare (marais de Lavours): comme témoins de ce stationnement, on retrouve des moraines frontales près de Massignieu, non pas, ainsi que l'avaient indiqué certains auteurs, dans la colline même du village de Massignieu, dont le soubassement est mollassique, mais au contraire à quelques kilomètres plus au Nord, dans le vallum bien plus has de Charbonod, en face de l'entrée de la cluse de Bare. A ce même stade de Charbonod, on doit peut-être rapporter la belle terrasse (15<sup>m</sup> environ) de la gare d'Artemare; on la retrouve près de Talissieu.

Conclusions. — En résumé, stade de Virieu-Rossillon (avec front glaciaire à Brégnier-Cordon?), stade de Brens-Belley, stade de Charbonod, près Massignieu: telles sont les étapes successives du retrait du glacier rhodanien; ces stades sont d'ailleurs assez mal individualisés, car ils correspondent à de simples stationnements et non à des récurrences.

Si, comme tout porte à le croire, on parallélise le stade würmien de Lagnieu (C. Depéret) pour le glacier du Rhône, avec le stade de Grenay (Depéret et Delafond) pour le glacier de l'Isère-Rhône, et avec le stade de Rives (W. Kilian et Depéret) pour le glacier de l'Isère, on voit que les stades que nous venons de décrire pour le glacier du Rhône, dans la région de Belley, seront à peu près contemporains des stades distingués depuis

<sup>(1)</sup> On trouvera toute la bibliographie dans la récente et remarquable Thèse de M. J. Révil.

longtemps par M. Kilian pour le glacier de l'Isère, entre Rives et la dépression centrale de Moirans (environs de Voiron).

En outre, tandis que les moraines de Lagnieu se rattachent à une terrasse de 15<sup>m</sup>, les terrasses de Brégnier-Cordon, d'Artemare, de Peyrieu, qui correspondent certainement à des stationnements glaciaires bien plus récents et plus internes, se montrent encore à 15<sup>m</sup> environ au-dessus des thalwegs: on aurait donc plusieurs stationnements glaciaires assez éloignés les uns des autres et correspondant à un seul et même niveau de remblaiement. Si l'on se rappelle que l'un de nous, en collaboration avec M. Kilian, a décrit des faits analogues pour le glacier de l'Isère, on sera tenté d'en déduire que l'altitude des grandes nappes alluviales fluvio-glaciaires n'est pas réglée uniquement par les crues ou décrues du glacier qui les alimente, mais bien plutôt par l'altitude du niveau de base qui les commande.

PALÉOBOTANIQUE. — Existence de nombreuses traces d'Algues perforantes dans les minerais de fer oolithique de France. Note de M. L. CAVEUX, présentée par M. Barrois.

Les Algues du groupe des Girvanella (¹), répandues à profusion dans certains minerais de fer siluriens de la Ferrière-aux-Étangs, ne sont pas les seules que j'ai observées dans les roches sédimentaires de notre pays. Il y a plus de dix ans que mon attention a été appelée pour la première fois sur des corps d'aspect filamenteux, parfaitement individualisés et généralement visibles aux faibles grossissements dans des minerais de fer oolithique d'âge primaire et secondaire. Après les avoir identifiés à des Algues, non sans quelque hésitation, j'eus la bonne fortune de voir mon diagnostic confirmé par Bornet. J'appris de ce savant que des formes analogues existent encore de nos jours. A l'appui de son affirmation, Bornet voulut bien me montrer une série de coquilles de Mollusques marins actuels, emprisonnant dans leur épaisseur un réseau de filaments, semblables, mais non identiques à ceux des minerais.

Le dépôt le plus intéressant à cet égard est un minerai de l'Hettangien

<sup>(1)</sup> L. CAYBUX, Les Girvanella des minerais oolithiques siluriens, in Les Minerais de fer oolithique de France, fasc. 1: Les minerais de fer primaires (Étude des gites min. de la France, 1909, p. 243 et suiv.). — Les Algues calcaires du groupe des Girvanella et la formation des oolithes (Comptes rendus, t. 150, 1910, p. 359-362).

de Bourgogne qui fut longtemps exploité à Thostes et Beauregard (Côted'Or). Le nombre est grand des morceaux de test qui s'y montrent criblés de perforations d'Algues.

Celles-ci se présentent en coupe, formées de sortes de filaments d'apparence ocreuse, d'une extrême ténuité, mesurant le plus souvent de 2½ à 5½ de diamètre, rectilignes, flexueux, contournés, tantôt très longs et traversant sans interruption l'épaisseur entière du test, tantôt très courts et passant par degrés insensibles à des points ferrugineux qu'on peut considérer comme les sections transversales d'anciennes tubulures. Malgré la difficulté de l'observation, je tiens pour démontré que certains de ces filaments se bifurquent. D'une manière générale, les perforations réalisent leur maximum de fréquence à la périphérie des éléments; elles peuvent même y être développées au point d'engendrer un véritable feutrage, au sein duquel il devient impossible de suivre le parcours de chaque filament. Il est de règle que vers l'intérieur elles diminuent plus ou moins rapidement jusqu'à disparaître en totalité avant d'atteindre le centre quand les fragments sont de grande taille. Dans tous les cas, les filaments invariablement constitués aujourd'hui par du fer hématisé se détachent avec la plus grande netteté sur le fond incolore de carbonate de chaux cristallisé de la coquille.

Le dessin de ces Algues, de même que leurs dimensions et leur mode de groupement sont sujets à de notables variations. Sans nous arrêter aux modalités qu'elles sont susceptibles de présenter dans cet ordre d'idées, bornons-nous à noter leur extraordinaire diffusion. Plus le dépôt est riche en vestiges de Mollusques et plus ces Algues sont répandues. On les observe également, mais avec une moindre fréquence, dans les minerais exclusivement oolithiques où elles sont toutes rassemblées dans les nucléus calcaires. Ceux-ci ne sont d'ailleurs à proprement parler que des morceaux de test, perforés avant d'être inclus dans les oolithes; en sorte que le support des filaments est toujours d'origine organique, alors que celui des Girvanella est sans exception une concrétion oolithique.

J'ignore à quelle époque les Algues perforantes des Mollusques ont fait leur apparition. Tout ce que je puis dire à ce sujet, c'est que les minerais siluriens n'en ont pas encore fourni la moindre trace. A partir du Dévonien leur existence est certaine, et dès l'Hettangien elles pullulent. Quant aux minerais toarciens, calloviens, oxfordiens et valanginiens, ils en sont abondamment pourvus. Pour tout dire, ces organismes font partie intégrante de la plupart de nos minerais oolithiques primaires et secondaires. Chose curieuse, ils manifestent une prédilection très marquée pour les tests de Mollusques. Jamais, à ma connaissance, ils n'envahissent les débris d'Encrines, pourtant plus fréquents en moyenne dans les minerais de fer

que les restes de Mollusques. Et il semble bien, à en juger par les observations réunies jusqu'à ce jour, que les coquilles de Brachiopodes, ainsi que le squelette des Bryozoaires, constituent un milieu non moins défavorable à leur développement. Loin de supposer que les Algues en question sont spéciales aux minerais de fer, j'incline à croire qu'elles ont été nombreuses dans tous les dépôts calcaires, plus ou moins engendrés aux dépens des coquilles de Mollusques, et cela au moins à partir du Dévonien. Conservées dans les minerais, grâce au fer oxydé qui en a fixé la trace, en dépit de la cristallisation parfois très large du carbonate de chaux des fossiles, elles ont disparu dans les calcaires non minéralisés, soit en partie, soit en totalité. Cette explication est-elle fondée, comme j'ai tout lieu de le croire, l'exemple fourni par ces Algues doit s'ajouter à ceux que j'ai signalés il y a quelques années pour faire ressortir le rôle éminemment conservateur des composés ferrugineux, lesquels avec la silice et l'argile ont sauvé de la destruction les structures organisées les plus délicates (').

HYDROLOGIE. — Sur la recherche du bore dans les eaux minérales. Note de MM. H. Fonzes-Diacon et Fabre, présentée par M. Charles Moureu.

En appliquant l'élégante méthode colorimétrique de MM. G. Bertrand et Agulhon à la recherche et au dosage du bore dans le résidu laissé par l'évaporation d'un litre de diverses eaux minérales, nous avons obtenu les résultats suivants, exprimés en milligrammes d'acide borique:

### to Groupe de Vichy.

Source Gélestins	$\frac{3}{1000}$
Source Hauterive	$\frac{4}{1000}$
Source Hôpital	1000
Source Grande Grille	100

La minéralisation est sensiblement la même pour ces quatre caux de Vichy: elle est comprise, d'après Wilm et Jacquot, entre 6<sup>g</sup>, 50 et 7<sup>g</sup> par litre; par contre, leur thermalité est nettement différente: l'eau de la source Célestins marque 14° C., Hauterive 14°, 6, l'Hôpital atteint 34°, et la température de la Grande Grille s'élève à 41°, 8.

La teneur en bore semble donc s'élever avec la thermalité dans ces diverses sources.

<sup>(1)</sup> L. CAYEUX, Op. cit., p. 226-227 et 290.

#### ACADÉMIE DES SCIENCES.

Nous avons encore examiné les sources suivantes :

<u> </u>	
Saint-Yorre (près Vichy, source froide)	1000
Mont-Dore, source Madeleine	$\frac{2}{1000}$
Saint-Nectaire, source Grange	néant
La Bourboule, source Choussy	1000
2º Groupe de Royat.	
Source Eugénie	T00
Source Saint-Mart	3 100
Source Saint-Victor	$\frac{7}{100}$
Source César	_7_ 100
Source Velleda	traces

La présence du bore avait été signalée par Carnot dans les eaux de Royat, par Wilm dans celles de Vichy, du Mont-Dore et de la Bourboule, par Bouquet dans celles de Saint-Yorre.

MÉTÉOROLOGIE. — Sur un éclair en boule. Note de M. Albert Balbit, présentée par M. J. Violle.

Le cas de foudre globulaire dont il s'agit a été observé le 30 avril à 16<sup>h</sup>30<sup>m</sup> dans le village de Saint-Georges-d'Aurac, commune de l'arrondissement de Brioude, au cours d'un orage assez violent.

Les indications que j'ai pu recueillir sur place et un examen minutieux des lieux me permettent de préciser les conditions dans lesquelles cet éclair s'est produit.

L'apparition du phénomène lui-même ne peut être mieux décrite qu'en rapportant les paroles du principal témoin :

« Je passais le seuil de ma porte, lorsqu'à la suite d'un éclair accompagné d'une détonation formidable, j'aperçus à 2<sup>m</sup> ou 3<sup>m</sup> de moi une boule de feu de la grosseur du poing. Cette boule était légèrement ovale. Elle faisait un bruit semblable à celui d'une fusée sifflante et lançait des étincelles à la façon de ces pièces d'artifice qu'on appelle des soleils. Le globe de feu était à environ 40<sup>cm</sup> au-dessus du sol. Il m'a semblé venir de l'Ouest et disparaître, après un crochet, dans la direction d'où il venait. Le phénomène était très joli, mais je fus pris d'une si grande frayeur que je rentrai précipitamment.... »

D'autres personnes se trouvant à proximité, quoique ne pouvant apercevoir l'endroit où l'éclair en boule s'est montré, ont vu une lueur intense et entendu un sifflement prolongé, suivi d'un claquement le long du fil de terre d'une installation téléphonique aboutissant dans un puits. Il est probable que ces manifestations, et quelques autres de moindre importance, se rapportent à la décharge électrique de l'éclair ordinaire, au passage de l'électricité dans le câble et à son arrivée au contact de l'eau.

Comme caractéristiques de l'éclair en boule, très net, susvisé, on peut retenir les suivantes qui sont bien établies : 1° il pleuvait; 2° une décharge électrique diffusée sur un certain espace a précédé l'éclair en boule; 3° le globe de feu était légèrement ovale et il parut près du sol; 4° il s'est montré à peu de distance de masses métalliques importantes et de forme particulière.

Ce dernier point me semble le plus intéressant. La maison devant laquelle l'éclair en boule a été aperçu possède en effet quatre ouvertures rapprochées: une fenêtre à volets métalliques, une porte entièrement faite de barreaux de fer partant du ras du sol, une deuxième porte identique à la précédente, une fenêtre à barreaux de fer.

D'après ce qui précède, il semble que la décharge électrique a enveloppé d'une manière diffuse un groupe de maisons situées au-dessus d'une nappe d'eau (le puits où aboutit le fil de terre indique la présence de cette nappe). En plusieurs endroits elle a suivi un parcours normal jusqu'au sol, tandis que, dans le voisinage immédiat des masses métalliques dont nous avons parlé, les seules qui existent dans le rayon de l'éclair, il a pris l'aspect d'une décharge globulaire.

Sans chercher dans ce rapprochement l'explication complète du phénomène, je serais porté à croire que la présence de ces masses de fer, offrant à l'un des pôles de la décharge atmosphérique une sorte d'électrode de forme particulière (surface métallique plane continue ou grillagée), a joué le rôle principal dans la production de cet éclair en boule.

A 16 heures trois quarts, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 17 heures et demie.

#### BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

### OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 18 MAI 1914.

Institut de France. Académie des Sciences. Observatoire d'Abbadia. Catalogue de 13532 étoiles comprises entre + 5° 15' et - 3° 15' (zone photographique d'Alger), observées en 1906, 1907, 1908, 1909, 1910, 1911, 1912, réduites à 1900,0. Hendaye (Basses-Pyrénées), Imprimerie de l'Observatoire d'Abbadia, 1914; 1 vol. in-4°. (Présenté par M. Darboux, au nom de M. Verschaffel, Directeur de l'Observatoire d'Abbadia.)

La marine moderne: ancienne histoire et questions neuves, par M. L.-E. Bertin, Membre de l'Institut, ancien Directeur des Constructions navales; avec 66 figures. Paris, Ernest Flammarion, 1914; 1 vol. in-12. Cinquième mille. Édition revue et augmentée. (Hommage de l'auteur.)

Le bicentenaire de l'abbé de la Caille, par E. Doublet, Astronome à l'Observatoire de Bordeaux, Bordeaux, imp. Gounouilhou, 1914; 1 fasc. in-8°. (Présenté par M. G. Bigourdan.)

Les Bernoulli et le Bernoullianum, par E. Doublet. (Extr. de la Revue philomathique de Bordeaux et du Sud-Ouest; XVIe année, 1913 et XVIIe année, 1914.) Bordeaux, imp. Gounouilhou, 1914; 1 fasc. in-8°. (Présenté par M. G. Bigourdan.)

Ueber die zum Aufbau der Eizelle notwendige Energie (Transformationsenergie), von Heinrich Gerhartz; mit 14 Textfiguren. (Extr. de Archiv für die ges. Physiologie, t. CLVI.) Bonn, Martin Hager, s. d.; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Ch. Richet.)

Conférences de Radiumbiologie, faites à l'Université de Gand en 1913, par MM. JACQUES DANNE, PAUL GIRAUD, HENRI COUTARD, GASTON DANNE. (Conférences du laboratoire de Radioactivité de Gif, près Paris.) Bruxelles, L. Severeyns, s. d.; 1 vol. in-8°.

Cours de Mécanique rationnelle. Tome IV: Dynamique du corps solide, par S. Petrovitch, professeur à l'Académie d'artillerie Michel. Saint-Pétersbourg, 1914; 1 vol. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Ergebnisse aerologischer Beobachtungen. I: 1909-1912. (Koninklijk Nederlandsch meteorologisch Institut; no 106.) Utrecht, Kemink et fils, 1913; 1 fasc. in-8°.

Library of Congress. Report of the librarian of Congress and Report of the Superintendent of the Library building and Grounds, for the fiscal year ending june 30, 1913. Washington, 1914; 1 vol. in-8°.

Bericht der Senckenbergischen Naturforschenden Gesellschaft in Frankfurt am Main; Bd. XLIV, Hefte 1-4, April-Dezember 1913. Francfort-sur-le-Mein, 1913; 4 fasc. in-8°.

The University Geological Survey of Kansas; Bulletin no 1. Special Report on well waters in Kansas, by Erasmus Haworth. Topeka, 1913; 1 fasc. in-4°.

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU MARDI 2 JUIN 1914.

PRÉSIDENCE DE M. P. APPELL.

### MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

NAVIGATION. — Sur l'instabilité dont les paquebots sont menacés à la suite d'un abordage. Note de M. L.-E. BERTIN.

L'émotion produite par une nouvelle catastrophe m'engage à entretenir l'Académie de l'instabilité dont est menacé, à la suite d'un abordage, tout paquebot compartimenté suivant les usages établis et même suivant les règles nouvelles. Le danger de chavirement est d'autant plus à signaler que la récente Conférence de Londres, influencée par le souvenir du *Titanic*, s'est préoccupée surtout du danger de sombrer par l'avant, et que la minorité a dû insister pour obtenir une limitation à peine suffisante de la longueur des compartiments étanches dans la maîtresse partie.

La réduction de stabilité résultant de l'envahissement sera indiquée par l'exemple suivant : soit un compartiment de 25<sup>m</sup> de long sur 20<sup>m</sup> de large, qui renfermerait une masse liquide de 2000<sup>t</sup> oscillant librement d'un bord sur l'autre. Cette eau agit, au détriment de la stabilité, comme un pendule suspendu à son métacentre, c'est-à-dire au-dessus de son centre de gravité, à la hauteur

$$\rho = \frac{2}{3} \frac{25 \times 10^3}{2000} = 8^{\text{m}}, 33,$$

ou à  $6^m$ , 33 au-dessus du centre de carène du navire, que nous pouvons placer à  $4^m$  au-dessus du double fond, tandis que le centre de gravité de l'eau est à  $2^m$  seulement.

Le moment négatif de stabilité est ainsi, pour une inclinaison φ, en

C. R., 1914, 1er Semestre. (T. 158, No 22.)

négligeant les variations du rayon ρ,

 $2000 \times 6,33 \times \sin \varphi = 12666 \sin \varphi$ .

Si le bâtiment a un déplacement de 25000<sup>t</sup> et une hauteur métacentrique de  $\mathfrak{p}-a$  de  $\mathfrak{o}^{m}$ , 50, son moment positif de stabilité est seulement

 $25000 \times 0,50 \sin \varphi = 12500 \sin \varphi$ .

L'équilibre se trouve donc instable, avec les conséquences qui se sont montrées fatales à la Bourgogne et à la Queen of Ireland. Or, il est difficile de limiter à moins de 25<sup>m</sup> la longueur des compartiments, chambres de machines, chambres de chaudières, cales, etc., parfois peu encombrées. Comme deux compartiments peuvent d'ailleurs être envahis, il convient de parer, par un autre cloisonnement, à l'insuffisance du cloisonnement transversal.

L'efficacité du cloisonnement longitudinal a été étudiée, et celle du cloisonnement horizontal indiquée, dans une Note présentée en 1900 à l'Association technique maritime, à la suite de la catastrophe de la Bourgogne. Les cloisons longitudinales suffisent, dans certains cas et moyennant quelques précautions nécessaires, pour équilibrer le poids de l'eau sur les deux bords. Je vais indiquer le rôle des cloisons horizontales.

L'unique étude de navire, faite à ma connaissance, où la possibilité de résister à l'envahissement, même complet, des fonds ait été réalisée, devait à un pont étanche cette propriété inattendue. C'est le premier projet de croiseur à flottaison cellulaire, dont j'ai remis à l'Académie, le 22 janvier 1912, à titre de document historique, un extrait qui avait figuré à l'Exposition de la Marine en 1878. La tranche cellulaire, complètement isolée des cales par son fond et par les tambours étanches qui la traversaient, constituait un radeau de volume suffisant pour tenir le bâtiment à flot. L'auteur du projet, qui n'avait pas eu ce résultat en vue, ne l'a mentionné qu'incidemment dans ses conclusions.

Sur des paquebots de 30000<sup>t</sup> à 50000<sup>t</sup>, la tranche protectrice aurait besoin d'une grande hauteur. La complication résultant de l'isolement des échelles de descente dans plusieurs entreponts serait peut-être en désaccord avec les exigences des passagers. La sécurité ne doit-elle pas, cependant, primer aujourd'hui toute autre considération? A la tenir au second plan, n'imite-t-on pas les autorités navales qui jugeaient en 1873 la tranche cellulaire inacceptable sur un bâtiment de guerre, et qui ont été ensuite démenties, d'abord sur les croiseurs puis sur les cuirassés et maintenant partout?

Le cloisonnement des paquebots n'aurait guère besoin d'être plus serré audessus de la flottaison qu'au-dessous; le nom même de tranche cellulaire serait inapplicable à leur radeau protecteur. La préparation d'un projet de navire serait nécessaire pour faire savoir si l'on n'obtiendrait pas une solution assez facile avec le pont inférieur seul comme cloison horizontale étanche, et avec des tambours isolant l'ensemble des communications des ponts avec la cale. Ce pont étanche devrait nécessairement être établi assez bas pour porter remède au danger d'instabilité transversale signalé au début de cette Note. Le navire, après avoir été arrêté à un angle acceptable dans son mouvement d'inclinaison, sera ensuite ramené à la position droite, par l'afflux même de l'eau. La question de principe, bien entendu, est seule posée ici. L'étude permettra de distinguer, parmi les solutions possibles, celles qui auraient une valeur pratique.

Je termine sur la remarque que la cloison horizontale étanche, destinée à s'opposer au chavirement, serait plus efficace encore, dans le cas où les fonds seraient déchirés sur une grande longueur, comme à bord du *Titanic*. J'ai autrefois tiré le cargo anglais le *Pascal* des rochers où son avant était rivé, en fermant simplement à marée basse les écoutilles de son pont inférieur et en assurant ainsi une position inclinée d'équilibre longitudinal stable.

ZOOLOGIE. — Nouvelles observations sur la viviparité chez les Onychophores australiens. Note de M. E.-L. Bouvier.

On sait que les Onychophores ou Péripates sont presque tous vivipares et que leurs formes ovipares se limitent à un très petit nombre d'espèces propres à la région australasienne. L'oviparité de ces dernières espèces a été mise en lumière par mon excellent collègue de Londres, M. Dendy, au cours d'observations patientes et très démonstratives qui réduisirent au silence son acharné contradicteur, M. Fletcher.

A la suite de ces observations, M. Dendy jugea utile de réunir en un genre les Onychophores ovipares et leur attribua le nom d'Ooperipatus; les Oopéripates sont très voisins des Peripatoides, c'est-à-dire des Onychophores australasiens vivipares; d'après M. Dendy, ils s'en distinguent par la faculté de pondre des œufs et par la présence, chez les femelles, d'un oviscapte saillant destiné à la ponte; cet oviscapte ne se rencontre nulle part ailleurs dans le groupe des Onychophores. On connaissait jusqu'ici

quatre espèces d'Ooperipatus: l'Oo. viridi maculatus Dendy, de Nouvelle-Zelande, l'Oo. insignis Spencer, de Tasmanie, l'Oo. Leuckarti Sänger (Oo. insignis Dendy) et l'Oo. oviparus Dendy, tous deux propres à l'Australie orientale. M. Dendy a obtenu la ponte de cette dernière espèce, il a étudié les œufs de la première, mais on ne sait rien à ce sujet sur les deux autres.

L'objet de la présente Note est d'établir que tous les Ooperipatus ne sont pas ovipares, en dépit du nom qui leur a été donné. C'est ce qui résulte des observations que je viens de faire sur une collection d'Onychophores australiens recueillie dans le Queensland par un voyageur suédois, M. Mjöberg. Cette collection m'a été communiquée pour l'étude par mon savant collègue M. Sjöstedt, directeur du service entomologique au Muséum d'Histoire naturelle de Stockholm; elle renferme un certain nombre d'Oo. oviparus et plusieurs représentants d'une espèce nouvelle qui est manifestement vivipare, encore que ses femelles possèdent une saillie génitale tout à fait identique à l'oviscapte des Oopéripates normaux. En raison de sa viviparité, j'attribue à cette espèce le nom d'Oo. paradoxus.

L'Oo. paradoxus ressemble à l'Oo. oviparus en ce qu'il présente comme lui 15 paires de pattes, mais il s'en distingue par beaucoup d'autres caractères qui le rapprochent des espèces à 14 paires de pattes, surtout de l'Oo. Leuckarti. Au point de vue morphologique, il offre d'ailleurs quelques particularités qui lui sont propres: une paire de papilles à la base du pied comme les Peripatopsis africains, un rudiment de dent accessoire sur la lame externe des mandibules, et, chez le mâle, une légère saillie tubulaire portant l'orifice génital. Cette saillie et les papilles de la base du pied font totalement défaut chez les autres Onychophores australasiens, la dent accessoire des mandibules manque également chez ces animaux, sauf chez les Peripatoides orientalis Fletcher et l'Ooperipatus oviparus, où elle présente un notable développement; quant aux papilles crurales du mâle, elles sont identiques à celles de l'Oo. oviparus.

Les caractères anatomiques ne permettent pas moins facilement de distinguer l'espèce qui nous occupe; je citerai à ce point de vue les glandes muqueuses dont les rameaux sont grêles et presque tous fort allongés tandis qu'ils sont courts et larges dans les autres Onychophores australasiens. Les organes sexuels du mâle sont 'également très caractéristiques; leurs conduits vecteurs ne se dilatent pas en une vaste chambre où s'achèvent les spermatophores comme dans l'Oo. oviparus, et le canal déférent se continue de suite dans le canal éjaculateur, ce qui rapproche notre espèce de l'Oo. insignis pour l'éloigner de l'Oo. Leuckarti. Les glandes

anales ressemblent à celles de l'Oo. Leuckarti à cause de l'énorme renflement vésiculaire que présente leur partie sécrétrice, mais cette partie offre un long appendice tubulaire pelotonné, ce qui rappelle, jusqu'à un certain point, les glandes anales de l'Oo. insignis. Quant aux glandes crurales, elles offrent un développement médiocre plutôt particulier à l'espèce; celles des pattes postérieures sont à peu près de la longueur du segment qui les porte et s'allongent dans la cavité du corps; les glandes de l'avant-dernière paire se réduisent probablement à un court tube logé dans l'appendice, disposition que j'ai pu constater sur les pattes des paires 2 à 10, enfin les glandes des 11e, 12e et 13e paires débordent dans le sinus latéral où elles forment un tube pelotonné égalant à peu près en longueur un segment et demi.

Les organes génitaux femelles ressemblent, dans tous leurs traits essentiels, à ceux des autres Ooperipatus; les deux ovaires sont bien distincts et occupent les côtés de la ligne médiane dorsale sur toute la longueur comprise entre le bord antérieur des pattes de la 12º paire et le bord postérieur des pattes de la 13º, ils se rattachent l'un et l'autre au plancher péricardique par une membrane basse et forte qui suit toute l'étendue de leur bord supérieur. Les réceptacles séminaux sont volumineux. Les deux utérus se réunissent au-dessous du rectum, un peu en avant des pattes de la dernière paire; ils se continuent brusquement alors en un vagin plutôt étroit qui s'ouvre au sommet de la saillie génitale. Cette dernière diffère beaucoup, par sa forme, de l'oviscapte rétréci en arrière qui paraît propre, d'après M. Dendy, à l'Oo. oviparus; c'est une forte saillie cylindrique, un peu dilatée en arrière et ornée sur toute son étendue de minuscules écailles jaunâtres qui tranchent un peu sur son fond blanc.

Quelle est la signification de ce tube et celle de la saillie sexuelle du mâle, quelles sont les affinités de notre espèce? Avec son tube génital femelle, cette dernière se place manifestement dans le genre *Ooperipatus*, mais elle est pourvue de papilles pédieuses basilaires comme les *Peripatopsis* et présente une saillie sexuelle mâle comme ses voisins de Nouvelle-Bretagne et de Nouvelle-Guinée, les *Paraperipatus*, et ces deux caractères essentiels la distinguent des autres Oopéripates. Faut-il voir en elle un Oopéripate devenu vivipare et où persiste l'oviscapte en même temps que se développe un tube mâle; ou bien dérive-t-elle de quelque forme pénifère inconnue par régression du pénis et développement concommittant d'un tube femelle.

Ces deux hypothèses peuvent être soutenues, mais elles se heurtent l'une et l'autre à bien des objections que je veux passer sous silence. Pour

le moment, je crois qu'il est sage de n'en adopter aucune et d'attendre des recherches nouvelles; car la faune australienne des Onychophores semble très insuffisamment connue et chaque exploration nouvelle l'enrichit de documents nouveaux du plus vif intérêt. M. Mjöberg vient de trouver notre paradoxale espèce en une région qu'avaient parcourue déjà bien des zoologistes; sur les territoires opposés du continent australien, dans le district occidental de Perth, MM. Michalesen et Hartmeyer ont découvert, en 1909, la curieuse espèce à laquelle j'ai donné le nom de Peripatoides Woodwardi; quelles surprises biologiques nous ménage l'exploration à peine commencée de l'Australie centrale?

RÉSISTANCE DES MATÉRIAUX. — Déformations et fatigues du béton armé. Application aux voûtes. Note (1) de M. Considère.

Dans une Note qu'il a présentée le 9 mars dernier à l'Académie des Sciences, M. Rabut a fait une étude algébrique très simple des effets du retrait des voûtes sur cintres en les assimilant à ceux d'un étirage virtuel. Il n'est pas possible de se faire une opinion raisonnée sur le bien-fondé de ses conclusions sans connaître les effets de l'étirage du béton.

Propriétés du béton étiré. — En 1898, nous avons étudié la question des déformations non élastiques du béton tendu. Les résultats de nos expériences peuvent être résumés ainsi:

- 1. Dans les pièces dont les armatures sont suffisantes et judicieusement réparties, le béton supporte, sans fissure, des allongements dépassant de très loin (de 400 à 2000 pour 100) ceux qui suffisent toujours pour produire la rupture du béton non armé.
- 2. Tant que l'allongement du béton armé ne dépasse pas l'allongement maximum du béton non armé, l'élasticité n'est pas altérée. En d'autres termes, la tension augmente proportionnellement à l'allongement.

Lorsque la limite d'élasticité est dépassée, le béton armé s'allonge sans variation importante de la résistance qu'il produit. Son coefficient d'élasticité tombe donc brusquement de sa valeur primitive à zéro.

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 25 mai 1914.

On a appliqué l'expression étirage à cette déformation du béton armé.

Sur notre proposition, la Commission du ciment armé a jugé que ces expériences méritaient d'être vérifiées au moyen d'instruments plus précis et qu'il convenait d'étudier aussi le retour à l'équilibre du béton étiré et sa compression ultérieure. M. Mesnager, chef du Laboratoire de l'École des Ponts et Chaussées, a fait des expériences dont les résultats figurent aux pages 74 à 82 des Comptes rendus des travaux de la Commission dressés sous sa direction par M. Mercier (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs). Ces résultats ont confirmé ce que nous avions annoncé et mis en lumière de nouveaux faits dont l'importance est grande puisque, sans les connaître, on ne peut pas déterminer les efforts qui se produisent dans les fibres de béton armé soumises à la compression après avoir subi de grands allongements.

Quatre prismes de béton armé ont été soumis à la traction et un dispositif ingénieux a permis d'enregistrer, au moyen d'un style unique, les efforts totaux qui leur étaient imposés, en même temps que les allongements correspondants.

Pour déterminer les efforts produits par le béton, nous avons retranché des efforts totaux les efforts fournis par les armatures, c'est-à-dire les produits de leurs sections par leur coefficient d'élasticité et par leurs allongements ou raccourcissements.

Nous formulons les lois qui en résultent :

3. Lorsque, après l'étirage, on diminue graduellement jusqu'à l'annuler, la traction imposée à une pièce de béton armé, celle-ci se raccourcit avec un coefficient d'élasticité qui n'est pas nul comme pendant l'étirage, mais qui est fort inférieur au coefficient primitif et d'autant plus réduit que l'étirage a été poussé plus loin.

Dans le prisme n° 2, le coefficient d'élasticité du béton pendant le retour à l'équilibre a été inférieur à sa valeur primitive de 80 à 93 pour 100 après un étirage répété de 0,0003 à 0,0006.

- 4. Lorsque la traction est complètement supprimée, le béton étiré conserve un important allongement que tend à maintenir son adhérence aux armatures.
- 5. Si, après la suppression de la traction, le béton étiré est soumis à la compression, il se raccourcit avec un coefficient d'élasticité très faible au début.

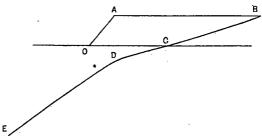
Dans un tronçon provenant du prisme n° 1 qui a été comprimé après un étirage de 0,00135, le coefficient d'élasticité observé pendant le premier raccourcissement de 0,000213 avait une valeur moyenne de 0,23  $\times$  10°, inférieure de 92 pour 100 au coefficient primitif du béton qui était de  $3 \times 10^{9}$ .

6. Quand la compression est poussée plus loin, le coefficient d'élasticité se relève mais sans atteindre la valeur qu'il avait avant l'étirage.

Dans le fragment en question, le coefficient d'élasticité est revenu à 1,5 × 10°, soit à la moitié du coefficient d'élasticité constaté avant l'étirage.

Pour deux raisons, les expériences en question ne permettent pas de tracer la courbe exacte et complète des déformations et des efforts d'un prisme de béton. D'une part, avant de soumettre à la compression le tronçon de béton précédemment étiré, on l'a désarmé et l'on n'a pas mesuré le changement de sa longueur qui a dû se produire par suite du désarmement. D'autre part, le prisme, dont un tronçon a été soumis à la compression, n'est pas celui dont on avait enregistré graphiquement la déformation pendant le retour à l'équilibre.

Sous ces réserves, il est intéressant de représenter schématiquement les faits énoncés plus haut, étant entendu que le tracé est incertain au delà du point C.



OA phase élastique, AB étirage, BC retour à l'équilibre, CDE compression.

Les abscisses représentent les déformations; les ordonnées sont les efforts correspondants : tensions au-dessus de l'axe, pressions au-dessous. Le coefficient d'élasticité en un point est égal à l'inclinaison de la tangente sur l'horizontale.

Sans hasarder une hypothèse sur les causes réelles de ces faits inattendus, on peut dire que tout se passe comme si, pendant l'étirage, les éléments dont est formé le béton, perdaient, en s'écartant à l'excès, le contact mécanique qui est nécessaire pour produire la résistance à la compression et si, par l'effet de celle-ci, ils se rapprochaient de leurs positions primitives en ne fournissant d'abord qu'une résistance minime.

En d'autres termes, la longueur à laquelle le béton étiré doit revenir avant d'offrir une résistance sérieuse à la pression, est bien inférieure à la longueur que lui a donnée l'étirage.

Les lois de l'étirage ne s'appliquent pas aux effets du retrait entravé par les armatures seulement. — Après que le retrait s'est produit, les bétons de même nature ont le même coefficient d'élasticité dans les pièces non armées et dans les pièces armées dont aucune liaison extérieure n'entrave le retrait. De ce fait, résulte la preuve que l'obstacle opposé au retrait par des armatures de pourcentage courant est trop faible pour produire dans le béton une altération d'élasticité analogue à celle qui résulte de l'étirage mécanique.

Cette différence essentielle entre les effets du retrait et ceux de l'étirage peut avoir pour cause la formation incessante, pendant le durcissement et le retrait du béton, de nouveaux cristaux qui rétablissent ou consolident les liaisons intérieures menacées d'altération.

Résistances au retrait des voûtes sur cintres. — Le béton coulé dans les coffrages s'accroche à leurs surfaces irrégulières, pèse de tout son poids sur eux et sur les cintres qui les portent. Les frottements qui en résultent, complètent la solidarité des voûtes avec les coffrages et les cintres dont la résistance considérable empêche les voûtes d'obéir au retrait.

Cet obstacle doit triompher d'autant plus facilement de la tension développée par le retrait que la résistance du jeune béton est très faible.

Dans les voûtes qu'on ferme dès leur achèvement suivant l'usage presque général, les résistances opposées au retrait du béton sont encore augmentées par l'ancrage des voûtes dans les culées.

Ces obstacles puissants qui empêchent le retrait des voûtes sur cintres y déterminent-ils des altérations d'élasticité analogues à celles que produit l'étirage mécanique?

Les altérations d'élasticité, s'il s'en produit dans les voûtes pendant leur séjour sur cintres, disparaissent-elles par suite de la formation de nouveaux cristaux, lorsque, après le décintrement, la poussée appuie fortement, les uns contre les autres, les éléments du béton précédemment distendu?

Dans quelle mesure le béton, dont le retrait a été entravé, doit-il se raccourcir avant de résister efficacement à la poussée?

On n'en sait rien.

En présence de tant d'inconnues qui ne peuvent être éliminées que par de nouvelles expériences de laboratoire, il est impossible de déterminer les valeurs des efforts que le retrait développe dans les voûtes pendant leur séjour sur cintre et, a fortiori, de les calculer par une formule simple basée sur l'hypothèse d'un coefficient d'élasticité invariable.

En somme, dans l'état actuel de la Science, on ne peut pas affirmer qu'en tel point de telle voûte la pression totale a telle valeur. Pour savoir sûrement où est la vérité entre les opinions étrangement discordantes, il n'y a qu'un moyen : mesurer les efforts réels. Nous avons cherché un procédé qui permette d'atteindre ce résultat. Incessamment nous ferons connaître celui qui nous semble pouvoir être employé.

On sait que le *l*-linalol naturel donne de l'acétate de géranyle sous l'action de l'anhydride acétique, du chlorure de géranyle au contact du chlorure de thionyle en présence de pyridine, du citral sous l'influence du mélange chromique et du terpinolène sous l'action des acides formique et oxalique. D'autre part, il est nettement établi que, dans différentes conditions, le géraniol peut être transformé en linalol inactif.

Tous ces faits d'ordre chimique s'accordent bien avec une opinion émise autrefois par l'un de nous (Ph. Barbier, Bull. Soc. chim., 3° série, t. XXV, 1901, p. 828), à savoir que le géraniol et le linalol seraient l'un et l'autre des alcools primaires, stéréochimiquement isomères, qui devaient être représentés par la même formule plane:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \\ \end{array} \backslash C = CH - CH_5 - CH_4 - C \\ \\ CH_3 \\ \\ CH_4 \\ \\ CH_3 \\ \\ CH_3 \\ \\ CH_4 \\ \\ CH_5 \\ \\ CH_$$

Par contre, en s'appuyant sur certaines considérations, en particulier sur ce que le linalol bout environ 30° plus bas que le géraniol, qu'il ne s'éthérisie que lentement et qu'il est optiquement actif, MM. Tiemann et Semmler ont proposé d'attribuer au linalol la formule

$$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array} \text{C} = \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 \\ \text{OH} = \text{CH}^2 \end{array}$$

qui en fait un alcool tertiaire.

Les arguments, d'ordre physique plutôt que chimique, de MM. Tiemann et Semmler ne suffisent pas à entraîner la conviction et d'autres preuves étaient indispensables.

Parmi les modes d'investigation qui pouvaient le mieux permettre de trancher la question figurait l'hydrogénation du linalol et du géraniol dans le but de faire disparaître les deux liaisons éthyléniques qui communiquent à la molécule une sensibilité toute particulière.

Si ces deux alcools n'étaient que des isomères stéréochimiques, la saturation des deux doubles liaisons par 4 atomes d'hydrogène devait, dans l'un et l'autre cas, conduire à un même corps, à savoir au tétrahydrogéraniol primaire

$$CH^3$$
  $CH - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^3$   $CH^2 - CH^2OH$ 

composé bouillant à 118° sous 15mm et déjà décrit par plusieurs auteurs.

Si, au contraire, le l-linalol possède un (OH) tertiaire et s'il correspond bien à la formule de Tiemann et Semmler, la fixation de H<sup>4</sup> doit conduire à un alcool tertiaire, à savoir à un 2.6-diméthyloctanol-6

et non à un alcool primaire comme l'est le tétrahydrogéraniol.

Cette observation n'a pas échappé à certains chercheurs et, lorsque la méthode d'hydrogénation due à MM. Sabatier et Senderens eut permis d'aborder certains problèmes jusqu'alors insolubles, M. Enklaar montra que lorsqu'on sature les deux doubles liaisons du l-linalol par 4<sup>at</sup> d'hydrogène au moyen du nickel et de l'hydrogène à la température de 130°-140°, on obtient un alcool saturé bouillant à 88°-88°, 5 sous 14<sup>mm</sup>, qui ne saurait par conséquent être confondu avec le tétrahydrogéraniol primaire et qui paraît identique par ses propriétés physiques et chimiques au 2.6-diméthyloctène-2-ol-6 préparé synthétiquement lui-même par l'action de C²H⁵Mg I sur la méthylhepténone artificielle:

$$\begin{array}{c} CH^{3} \\ CH^{3} \\ CH^{3} \\ \end{array} \\ C = CH - CH^{2} - CH^{2} - CO - CH^{3} \\ \xrightarrow{+C^{2} H^{5} Mg \, 1} \\ CH^{3} \\ CH^{3} \\ \end{array} \\ C = CH - CH^{2} - CH^{2} - CH^{2} - CH^{3} \\ CH^{2} - CH^{3} \\ CH^{3} \\ CH^{2} - CH^{3} \\ CH^{3} \\ CH^{2} - CH^{3} \\ CH^{2} - CH^{3} \\ CH^{3} \\ CH^{2} - CH^{3} \\ CH$$

Le résultat obtenu par M. Enklaar aurait levé tous les doutes si les méthodes employées pour l'atteindre n'en laissaient elles-mêmes aucun. Malheureusement, l'hydrogénation d'un corps aussi peu stable que le linalol au moyen du nickel et de l'hydrogène à température relativement élevée n'est pas sans inspirer quelque incertitude; d'autre part, l'action de C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>MgI sur la méthylhepténone, corps très sensible aux divers agents chimiques, pouvait ménager des surprises, car l'on connaît de nombreux cas de transposition moléculaire, aussi déconcertants qu'inattendus, provoqués par les organo-magnésiens.

Aussi, il nous a semblé qu'il n'était pas inutile de refaire quelques expériences du même genre en mettant à profit des méthodes plus délicates et en cherchant à atteindre la plus grande précision dans la caractérisation des corps obtenus.

Nous sommes partis d'un l-linalol provenant d'une essence de linaloë à laquelle nous n'avons pas fait subir d'autre traitement que plusieurs rectifications à la colonne dans le vide et nous avons agité 1205 de la fraction bouillant à 87°-89° sous 13mm  $[d_1^0 = 0.888; (\alpha)_{0.17} = -14^{\circ}, 5]$  avec 3g de noir de platine dans une atmosphère d'hydrogène sous une pression d'environ 1m d'eau. L'absorption de l'hydrogène a lieu régulièrement à la température ordinaire et cesse brusquement. Après séparation du platine par filtration, le produit hydrogéné fut distillé dans le vide à la colonne, ce qui a fourni, à côté de deux fractions de tête et de queue négligeables, 1105 d'un alcool saturé, bouillant à 86°-88° sous 10<sup>mm</sup>  $[d_1^0 = 0.851; (\alpha)_{17°} = -24']$  et fournissant, par chauffage avec l'anhydride acétique, un acétate bouillant à 970-980 sous 11<sup>mm</sup>  $[d_i^0 = 0.891; (\alpha)_{\text{D}_{17}} = -2^{\circ}2']$  dont par saponification alcaline on régénère l'alcool primitif sans aucune modification. Cet alcool est évidemment tertiaire car, sous l'action de l'acide pyruvique à 140°-150° ou sous l'action de l'acide formique anhydre à la température du bain-marie, il perd aisément une molécule d'eau pour donner un hydrocarbure non saturé en C10 H20, bouillant à 1620 sur le sodium, ne possédant aucun pouvoir rotatoire et fournissant, par oxydation chromique ou permanganique, de l'acide acétique et une cétone en C6H13-CO-CH3, en l'espèce de la méthylisohexylcétone (CH3)2 = CH - (CH2)3 - CO - CH3, caractérisée par son point d'ébullition (167°-169°) et par sa semicarbazone fondant à 153°-154°.

La production de cette dernière cétone et d'acide acétique dans la dégradation par voie d'oxydation de l'hydrocarbure en C<sup>10</sup> Il<sup>20</sup> dont il a été question ci-dessus, assigne évidemment à cet hydrocarbure la constitution du 2.6-diméthyloctène-6.7:

$$\begin{array}{c} \text{CH$^3$} \\ \text{CH$^3$} \\ \text{CH$^-$} \text{CH$^2$} - \text{CH$^2$} - \text{CH$^2$} - \text{CH$^3$} \\ \end{array}$$

et par suite au tétrahydro-l-linalol dont il dérive, la constitution d'un 2.6-diméthyl-

octanol-6:

$$\begin{array}{c}
\text{CH}^{3} \\
\text{CH}^{3}
\end{array}$$
 $\begin{array}{c}
\text{CH}^{2} - \text{CH}^{2} - \text{CH}^{2} - \text{CH}^{2} \\
\text{OH}
\end{array}$ 
 $\begin{array}{c}
\text{CH}^{3} \\
\text{OH}
\end{array}$ 

résultat qui se trouve d'accord avec celui qu'avait obtenu M. Enklaar dans l'hydrogénation du l-linalol au moyen du nickel et de l'hydrogène à 130°-140°.

Pour comparer notre tetrahydro-l-linalol avec un 2.6-diméthyloctanol-6 de constitution indubitable, nous avons fait agir C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>MgBr, non pas sur la méthylhepténone comme l'avait fait M. Enklaar, mais sur la méthylisohexylcétone, provenant elle-même de la saponification de l'isoamylacétylacétate d'éthyle, opération qui nous mettait à l'abri de toute surprise et qui nous procurait l'occasion de refaire, en sens inverse, le chemin que nous avions effectué au cours des opérations de dégradation ci-dessus mentionnées.

Nous avons pu constater que, par ses propriétés physiques et chimiques le 2.6-diméthyloctanol-6 obtenu dans ces conditions ne se distingue du tétrahydro-l-linalol que par ce fait qu'il est inactif sur la lumière polarisée, tandis que le tétrahydro-l-linalol est légèrement lévogyre.

Bien que l'activité optique du tétrahydro-l-linalol soit très faible, elle entraîne cependant quelques conséquences. En particulier, lorsqu'on prépare les phényluré-thanes correspondantes (qui fondent aux environs de 50°) ou mieux, en suivant le mode opératoire indiqué par M. Béhal, d'une part l'allophanate du 2.6-diméthyloctanol-6 synthétique et d'autre part l'allophanate du tétrahydro-l-linalol, on obtient des corps en NH<sup>2</sup> — CO — NH — COO — C<sup>10</sup>H<sup>21</sup> qui ne sont pas identiques entre eux, l'allophanate d'origine synthétique fondant à 110°-111°, tandis que l'autre fond vers 88°.

De façon à pouvoir affirmer que cette non-identité des allophanates obtenus est uniquement imputable à l'isomérie optique, nous avons tenu à répéter nos expériences sur du tétrahydro-linalol inactif provenant lui-même de la transformation (par le procédé Erdmann Stephan) du géraniol en i-linalol et hydrogénation subséquente de cet i-linalol au moyen du noir de platine et de l'hydrogène. Nous avons alors constaté que l'allophanate de ce tétrahydro-i-linalol est en tous points identique à celui du 2.6-diméthyloctanol-6 synthétique et qu'entre autres propriétés, le point de fusion reste constant à 110°-111° sur le mercure même quand on mélange les deux corps.

Conclusion. — Il résulte des faits que nous venons d'exposer qu'on ne saurait dire, en raison des propriétés optiques différentes, que le tétra-hydro-l-linalol et le 2.6-diméthyloctanol-6 synthétique ne font qu'un seul et même corps. En revanche il n'en est pas moins vrai qu'il y a identité absolue entre ce dernier alcool et le tétrahydro-i-linalol. Par conséquent (et ce n'est là qu'une confirmation de ce qu'a déjà dit M. Enklaar) le groupement (OH) du linalol est de même nature et occupe la même position que le groupement (OH) du 2.6-diméthyloctanol-6; autrement dit, la formule qu'on doit attribuer au linalol est celle qu'ont proposée

MM. Tiemann et Semmler, à savoir

$$CH^3$$
  $C = CH - CH^2 - CH^2 - CCH^3$   $CH = CH^2$ 

La formule qu'avait maintenue antérieurement l'un de nous doit être abandonnée, bien qu'elle fût la seule qui permit de rendre aisément compte des faits d'ordre chimique sur lesquels nous avons attiré l'attention au début de cette Note, faits extrêmement nets qui ne peuvent s'expliquer à partir de la formule de MM. Tiemann et Semmler qu'en admettant une transposition moléculaire des plus curieuses en ce sens qu'elle constitue un cas de passage d'une fonction alcoolique tertiaire à une fonction alcoolique primaire et ultérieurement à une fonction aldéhydique. Nous ne connaissons pas d'autre exemple de ce genre; il semble que l'enchaînement particulier

$$- \underset{OH}{C} \underset{CH}{\overset{C}{\leftarrow}} \underset{CH^{2}}{CH^{3}}$$

de la molécule du linalol communique à cette molécule des propriétés très spéciales, et ce qui confirme cette manière de voir c'est qu'alors que le linalol se transforme en géraniol sous l'influence de l'anhydre acétique audessus de 100°, le tétrahydrolinalol, actif ou non, n'est plus susceptible de se transformer en tétrahydrogéraniol dans les mêmes conditions. Il nous paraît intéressant de chercher à reproduire artificiellement un pareil enchaînement et de voir si ces propriétés particulières se retrouvent dans tous les composés qui le possèdent.

M. J. MANGIN fait hommage à l'Académie d'un Mémoire intitulé : La flore planctonique de la rade de Saint-Vaast-la-Hougue, 1908-1912.

#### CORRESPONDANCE.

M. Leo Vignon fait savoir à l'Académie que M. le Président de la République a bien voulu assister, le 23 mai 1914, à la Faculté des Sciences de Lyon, à l'inauguration d'une plaque apposée en commémoration de l'élection à l'Académie des Sciences, comme Membres non résidents, de MM. Gouy et Depéret.

- M. Alfred Rébelliau, Membre de l'Académie des Sciences morales et politiques, conservateur de la Bibliothèque de l'Institut, fait connaître à l'Académie que M<sup>me</sup> veuve Walter et sa famille ont offert à la Bibliothèque de l'Institut un portrait de César-Maurice Despretz, professeur à la Faculté des Sciences, membre de l'Académie des Sciences, mort en 1872.
- M. J. Pellegrin adresse un Rapport sur l'emploi qu'il a fait de la subvention qui lui a été accordée sur le Fonds Bonaparte en 1913.
- MM. J. Guillaume, L. Schulhof, René Worms adressent des remerciments pour les distinctions que l'Académie a accordées à leurs travaux.

ASTRONOMIE. — Observation de l'occultation de la planète Mars, du 30 mai 1914, faite à l'Observatoire de Lyon. Note de M. J. Guillaume, présentée par M. B. Baillaud.

Ce phénomène, suivi à l'équatorial Brünner (o<sup>m</sup>, 16 d'ouverture), avec un grossissement de 240, s'est produit en plein jour; la Lune étant âgée de 5 jours et demi, le bord observé, où avait lieu l'immersion, était invisible.

L'aspect de Mars était comparable à celui de la Lune âgée d'environ 11 jours, et l'état d'agitation de l'image, quoique faible avant et pendant l'immersion, ne permettait de discerner, dans la coloration orangée du disque, qu'une région claire allongée au bord Ouest.

A 5<sup>h</sup>40<sup>m</sup>55<sup>s</sup>, o de temps moyen de Lyon, le bord Nord-Quest offre un très léger aplatissement, qui s'accentue assez rapidement, et le disque apparent disparaît, immergé, à 5<sup>h</sup>41<sup>m</sup>7<sup>s</sup>,1. Le premier contact à l'immersion a été noté en retard de moins de 0<sup>s</sup>,5.

A l'émersion, au bord éclairé de la Lune, blanc jaunâtre, je vois la planète à 6<sup>h</sup>48<sup>m</sup>30<sup>s</sup>,0, avec un retard que j'estime à 1<sup>s</sup> au plus; puis le petit disque, limité au terminateur oriental, se détache du limbe lunaire à 6<sup>h</sup>48<sup>m</sup>41<sup>s</sup>,0.

A 6<sup>h</sup>48<sup>m</sup>50<sup>s</sup>, j'estime à une fois le diamètre du disque apparent de Mars la distance qui sépare son terminateur du limbe lunaire.

Après l'émersion, la définition étant plus favorable qu'avant l'immersion, j'ai pu discerner nettement, en outre de la région claire occidentale, la calotte polaire boréale, très blanche, puis, plus difficilement, une région sombre au nord de la zone polaire australe.

ASTRONOMIE. — Observations de la comète Zlatinsky (1914 b), faites à l'Observatoire de Lyon. Note de M. J. Guillaume, présentée par M. B. Baillaud.

				Nombre					
Dates.	Temps moyen			de		Log. fact.		Log. fact.	
1914.	de Lyon.	Δz.	Δδ.	compar.	z apparente.	parallaxe.	δ apparente.	parallaxe.	٨.
Mana aa	h m s	m s	, , , , , ,		h m s	_	0 , ,,	·	
mars 29	. 9.10.55	+0.22,80	+0.10,3	13:10	7.36.26,13	+8,099	+26. 5.10,4	+0,921	a
» 3o	9.7.56	+0.33,55	—ı3.ı3,ı	10; 8	7.46 58,42	+9,650	23.24.6,6	+0.752	_

Positions des étoiles de comparaison à 1914,0.

*•	z moyenne 1914,0.	Réduction au jour.	8 moyenne 1914,0.	Réduction au jour.	Autorités.
	7.36. 2,44 7.46.23,96			$+6,9 \\ +6,0$	A.G. Cambridge Angl., 4119 A.G. Berlin B., 3148

Remarques. — L'état du ciel n'a pas permis d'observer cette comète avant le 29. Le 29 et le 30, des nuages gênent par instants. La comète paraît circulaire d'environ 2' de diamètre, avec condensation autour d'un noyau de 10° grandeur; éclat total de 8° à 8°,5; coloration jaunâtre.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — Sur l'inclinaison des raies spectrales et l'accélération équatoriale de la rotation solaire. Note de M. Georges Meslin, présentée par M. E. Bouty.

Dans son étude sur les raies A, B et a du spectre du Soleil, Cornu a indiqué différents procédés qui permettent de distinguer les raies telluriques des raies d'origine solaire:

1° Soit le déplacement de ces raies lorsqu'on vise successivement ou simultanément les deux extrémités de l'équateur solaire.

2° Soit le balancement des raies solaires par rapport aux raies telluriques immobiles lorsqu'on déplace l'image du Soleil dans le plan de la fente du spectroscope, de manière que la fente soit balayée en son milieu par les différents points de l'équateur solaire (auquel cas la raie solaire S oscille entre deux positions S' et S", tandis que T est immobile).

3º Soit l'inclinaison des raies solaires lorsqu'on projette sur la fente l'équateur du Soleil, cette méthode pouvant d'ailleurs être rendue plus sensible par la production de deux images solaires contiguës (par l'un des deux procédés indiqués soit par Cornu, soit par Deslandres).

4º Il a enfin décrit un mouvement de pivotement que les raies exécuteraient autour de leur milieu lorsque la fente parallèle à l'équateur solaire serait amenée en coïncidence avec les différents parallèles (Annales de Chimie, 6e série, t. VII, p. 32, 33 et 34).

Il s'agirait d'une variation de l'inclinaison de la raie, inclinaison qui, nulle pour les cordes polaires, serait maximum pour le diamètre équatorial. Or le raisonnement que Cornu a fait pour expliquer cette variation, dans le cas où le diamètre équatorial est parallèle à la fente (p. 32, ligne 14), est inexact.

Il est facile en effet de s'assurer que si une fente FF' vient à balayer la surface solaire, en coıncidant successivement avec les différents parallèles, les points P, P', P'', qui sont amenés en un même point de la fente, sont animés d'une vitesse radiale identique.

Le raisonnement de Cornu contient d'ailleurs une erreur accidentelle de calcul par suite de l'omission du terme r.

Au lieu de (p. 33)

$$\dot{M}Q = \omega r \cos M VQ = \omega \sin M O'S,$$

il faut écrire

$$MQ = \omega r \cos MVQ = \omega r \sin MO'S$$
,

et, comme

$$r \sin MO'S = MS = OP$$
,

la composante est proportionnelle à OP: donc le lieu cherché est une droite dont le coefficient angulaire égal à  $\frac{MQ}{OP}$  est constant et indépendant de r (et non pas proportionnel à r, c'est-à-dire à  $R\cos L$ , comme il est dit dans le Mémoire en question).

Ce qui peut arriver d'ailleurs, c'est que la fente venant à déborder par son extrémité le disque solaire, lorsqu'elle passe à gauche de P'', la raie diminue de longueur, mais non pas d'inclinaison.

Le raisonnement ne justifie donc pas le pivotement en question (1).

$$K\omega (a\cos\varphi - x\sin\varphi),$$

ce qui donne pour l'inclinaison  $K\omega\cos\phi$  qui est indépendant de l'écart x.

Et pour le déplacement de la raie  $K\omega x\sin\varphi$  proportionnelle à x, avec un coefficient de proportionnalité qui est une fonction de  $\varphi$  et s'annule avec cet angle.

<sup>(1)</sup> Ce pivotement ne se produit pas non plus lorsque la fente, au lieu d'être parall èle au diamètre équatorial, fait avec lui un angle  $\varphi$ ; on reconnaît en effet, dans ce cas, que, pour un point de la fente situé d'abord à une distance a de ce centre, sur un diamètre quelconque et écarté ensuite transversalement d'une quantité x, le déplacement dù à la vitesse radiale est exprimé par

Et, d'autre part, Cornu l'a constaté.

Mais cette contradiction peut s'expliquer en songeant à l'accélération équatoriale de la rotation solaire, car la variation de  $\omega$  entraı̂ne le changement de l'inclinaison des raies.

Reste à savoir si l'ordre de grandeur de la variation permet d'expliquer l'observation faite par Cornu.

Or, en dehors des résultats obtenus par Carrington sur les taches solaires, il résulte des déterminations de Pérot, de Düner, etc., que la rotation, qui à l'équateur s'effectue pour la couche renversante (Fe, Co) en 24 jours, se produit en 30 jours seulement sur le parallèle de 45°, ralentissement qui serait plus accentué encore au voisinage du pôle.

En nous bornant aux nombres indiqués ci-dessus, on voit que, de l'équateur à la latitude de 45°, la vitesse de rotation diminue d'un quart de sa valeur; il y aurait donc une variation de l'inclinaison dans le même rapport; cette variation serait suffisante pour produire les apparences de pivotement qui n'ont pu échapper à un observateur aussi habile que Cornu, lequel, dans ces conditions, aurait constaté visuellement l'accélération équatoriale de la rotation solaire (¹).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur une formule directe pour la solution d'une équation intégrale d'Abel (2). Note (3) de M. Patrick-J. Browne, présentée par M. Émile Picard.

1. L'équation s'écrit, sous sa forme la plus importante,

(1) 
$$\int_0^1 G(t)f(tx) dt = g(x).$$

En posant  $\Phi(x) = \int_0^x f(y) dy$  et en intégrant par parties, on obtient une équation de la forme

(2) 
$$\Phi(x) = \Psi(x) + \int_0^1 \mathbf{K}(t) \Phi(tx) dt.$$

<sup>(1)</sup> L'obliquité de l'équateur produirait enfin, grâce à cette accélération équatoriale, des déformations singulières des raies; l'inclinaison de ces raies serait variable et pourrait présenter, suivant les cas, un ou plusieurs points d'inflexion.

<sup>(2)</sup> Voir les Notes antérieures de l'auteur dans les Comptes rendus, 13 mai, 28 mai, 8 juillet, 2 décembre 1912; Thèse de Doctorat, Paris, 1913, publiée par les Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse.

<sup>(3)</sup> Présentée dans la séance du 18 mai 1914.

Cette équation admet la solution suivante, dans l'intervalle o < x < a,

(3) 
$$\Phi(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\mathbf{D}} \frac{x^{\alpha} \int_{0}^{a} y^{1\alpha} \Psi(y) dy}{1 - \int_{0}^{1} t^{\alpha} K(t) dt} d\alpha = I(x).$$

Soit  $|\Psi(x)| < Mx^{-\delta}$  ( $0 < \delta < 1$ ), et soit  $\alpha = \beta + i\gamma$ ; alors D est une droite  $\beta = -\zeta$  ( $\delta < \zeta < 1$ ), laquelle se trouve à gauche des racines de  $1 - \int_0^1 t^\alpha K(t) dt = 0$ . Dans l'intégration, on doit prendre des parties égales de D au-dessus et au-dessous de l'axe réel, et aller ensuite à la limite. Il faut que les fonctions  $\Psi(x)$  et K(t) soient telles qu'on puisse leur appliquer la théorie de l'intégrale de Fourier dans ce qui va suivre.

2. Supposons que l'intégrale I(x) converge. Alors on a

$$\begin{split} \mathbf{I}(x) - \int_0^1 \mathbf{K}(t) \, \mathbf{I}(tx) \, dt &= \lim_{n = \infty} \frac{1}{2\pi} \int_{-n}^{+n} \frac{\left[ \mathbf{I} - \int_0^1 t^{\alpha} \, \mathbf{K}(t) \, dt \right] x^{\alpha} \int_0^a y^{-1-\alpha} \, \Psi(y) \, dy}{1 - \int_0^1 t^{\alpha} \, \mathbf{K}(t) \, dt} \\ &= \lim_{n = \infty} \frac{1}{2\pi} \int_{-n}^{+n} \left[ x^{-\zeta + i\gamma} \int_0^a y^{-1 + \zeta - i\gamma} \, \Psi(y) \, dy \right] d\gamma. \end{split}$$

Intégrons d'abord par rapport à γ; cela nous donne

$$\lim_{n \to \infty} \frac{1}{2 \pi i} \int_0^a x^{-\zeta} y^{-1+\zeta} \frac{\left(\frac{x}{y}\right)^{in} - \left(\frac{x}{y}\right)^{-in}}{\log \frac{x}{y}} \Psi(y) \, dy,$$

d'où l'on trouve, en mettant  $y = xe^{-\tau}$ ,

$$\lim_{n=\infty} \frac{1}{2\pi i} \int_{\log \frac{x}{a}}^{+\infty} \frac{e^{in\tau} - e^{-in\tau}}{\tau} e^{-\tau \delta} \Psi(x e^{-\tau}) d\tau$$

$$= \lim_{n=\infty} \frac{1}{\pi} \int_{\log \frac{x}{a}}^{+\infty} \frac{\sin n\tau}{\tau} e^{-\tau \delta} \Psi(x e^{-\tau}) d\tau = \Psi(x),$$

puisque  $\log \frac{x}{a}$  est négatif.

3. Il nous reste à démontrer la convergence de I(x). On a

$$I(x) = J_0(x) + J_1(x) + ... + J_{2m-1}(x) + I_{2m}(x),$$

où l'on pose

$$\begin{split} \mathbf{J}_{r}(x) &= \frac{\mathbf{I}}{2\pi i} \int_{\mathbf{D}} \left[ \int_{0}^{1} t^{\alpha} \mathbf{K}(t) \, dt \right]^{r} \left[ x^{\alpha} \int_{0}^{a} y^{-1-\alpha} \, \Psi(y) \, dy \right] d\alpha, \\ \mathbf{I}_{p}(x) &= \frac{\mathbf{I}}{2\pi i} \int_{\mathbf{D}} \frac{\left[ \int_{0}^{1} t^{\alpha} \mathbf{K}(t) \, dt \right]^{p} \left[ x^{\alpha} \int_{0}^{a} y^{-1-\alpha} \, \Psi(y) \, dy}{\mathbf{I} - \int_{0}^{a} t^{\alpha} \mathbf{K}(t) \, dt} \right] d\alpha. \end{split}$$

De l'équation (2) on déduit

$$\Phi(x) = \Psi(x) + \Psi_1(x) + \ldots + \Psi_{2m-1}(x) + \Phi_{2m}(x),$$

en écrivant

$$\Psi_r(x) = \int_0^1 \dots \int_0^1 \mathbf{K}(t_1) \dots \mathbf{K}(t_r) \, \Psi(t_1 t_2 \dots t_r x) \, dt_1 \dots dt_r,$$

$$\Phi_p(x) = \int_0^1 \dots \int_0^1 \mathbf{K}(t_1) \dots \mathbf{K}(t_p) \, \Phi(t_1 t_2 \dots t_p x) \, dt_1 \dots dt_p.$$

Il est clair qu'on a

$$\left[\int_0^1 t^{\alpha} \mathbf{K}(t) dt\right]^r = \int_0^1 \dots \int_0^1 (t_1 t_2 \dots t_r)^{\alpha} \mathbf{K}(t_1) \dots \mathbf{K}(t_r) dt_1 \dots dt_r.$$

En insérant cette identité dans l'expression pour  $J_r(x)$ , et en intégrant d'abord par rapport à  $\alpha$ , comme dans le cas de

$$\mathbf{J}_{0}(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\mathbf{D}} \left[ x^{\alpha} \int_{0}^{a} y^{-1-\alpha} \Psi(y) \, dy \right] d\alpha = \Psi(x),$$

on démontre que l'on a  $J_r(x) = \Psi_r(x)$ .

La fonction K(t) peut avoir des infinis; en supposant que le plus fort soit de l'ordre  $\frac{1}{|t-c|^{\gamma}}$  ( $0 < \gamma < 1$ ,  $0 < c \le 1$ ), et en prenant  $2m > \frac{1}{1-\gamma}$ , on peut démontrer que l'intégrale

$$Q = \int_{D} \left| \int_{0}^{1} t^{\alpha} K(t) dt \right|^{2m} |d\alpha|$$

est convergente. De là, on établit successivement la convergence des intégrales  $I_{2m}(x)$ , I(x), et la formule  $I_p(x) = \Phi_p(x)$ .

Inversement, on peut démontrer que la formule (3) donne toutes les solutions de l'équation (2), si l'on y ajoute une expression de la forme

$$H(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_{0}^{1} \frac{x^{\alpha} h(\alpha)}{1 - \int_{0}^{1} t^{\alpha} K(t) dt} d\alpha,$$

où C est un contour enfermant les racines de l'équation

$$\mathbf{I} - \int_0^1 t^{\alpha} \mathbf{K}(t) dt = \mathbf{0}.$$

On trouve des résultats analogues pour l'équation à plusieurs dimensions

$$\int_0^1 \cdots \int_0^1 G(t_1, t_2, \ldots, t_n) f(t_1 x_1, t_2 x_2, \ldots, t_n x_n) dt_1 \ldots dt_n = g(x_1, \ldots, x_n).$$

et l'on peut résoudre par approximations successives les équations

$$\int_0^1 G(x,t) f(tx) dt = g(x),$$

$$\int_0^1 \cdots \int_0^1 G(x_1, \dots, x_n; t_1, \dots, t_n) f(t_1 x_1, \dots, t_n x_n) dt_1 \dots dt_n = g(x_1, \dots, x_n).$$

MÉCANIQUE ANALYTIQUE. — Le problème des deux corps de masses variables.

Note de M. G. Armellini, présentée par M. P. Appell.

Je viens de lire, dans les *Comptes rendus* de la séance du 13 octobre 1913 de l'Académie des Sciences, une Note de MM. Tomassetti et Zarlatti sur le problème des deux corps de masses variables. Ces auteurs donnent trois propriétés du mouvement qu'ils appellent  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et donnent une certaine équation pour la trajectoire.

J'ai publié dans les Comptes rendus de l'Académie des Lincei, à Rom e, les mêmes résultats, dans deux Notes présentées, la première (¹) dans la séance du 17 décembre 1911, et la deuxième (²) dans la séance du 2 mars 1913.

Comme MM. Tomassetti et Zarlatti, tout en suivant une autre méthode, n'ont pas cité mon nom, je demande la permission d'établir ici ma priorité et de rectifier quelques points de leur Note. Je parle seulement de masses croissantes et j'enlève les mots enfermés entre crochets qui se rapportent aux masses décroissantes.

<sup>(1)</sup> G. Armellini, Il problema dei due corpi nell'ipotesi di masse variabili: Nota I<sup>2</sup> (Accademia dei Lincei, 17 décembre 1911).

<sup>(2)</sup> G. Armellini, Il problema dei due corpi nell'ipotesi di masse variabili: Nota II<sup>a</sup> (Accademia dei Lincei, 2 marzo 1913).

La propriété du mouvement que MM. Tomassetti et Zarlatti indiquent par la lettre  $\alpha$ , se divise en deux parties; la première partie est la suivante :

- « Pour  $\mu(t)$  croissant; si à un instant t la conique osculatrice est une ellipse ou une parabole, en tous les instants successifs elle sera toujours elliptique. »
- MM. Tomassetti et Zarlatti appellent  $\mu(t)$  la masse du système. Dans ma deuxième Note, à la page 298, j'avais écrit, en faisant usage presque des mêmes mots :
- « Si, à un instant donné  $t_i$ , la conique osculatrice à la trajectoire est une ellipse ou une parabole, en tous les instants successifs la conique osculatrice sera certainement elliptique. »

Pour la proposition β, MM. Tomassetti et Zarlatti écrivent:

« Si  $\mu(t)$  pour  $t = \infty$  tend vers  $\infty$  et si r admet une limite supérieure R, on a  $\lim_{t=\infty} r = 0$ . »

Dans ma première Note je démontre, à la page 683, le théorème suivant :

« Si M(t) devient  $\infty$  pour  $t = \infty$  et si r admet une limite supérieure L, alors, le temps croissant, le rayon r deviendra moindre que toute quantité donnée  $\sigma$ . »

Il y a une petite différence entre les deux propositions; mais la mienne seule est exacte, celle de MM. Tomassetti et Zarlatti ne l'est pas. On peut le voir en raisonnant sur un cas particulier. Supposons, par exemple, que la masse du Soleil s'accroisse brusquement, par chute d'aérolithes, toutes les fois que la Terre est à son aphélie. On voit alors que l'orbite de la Terre serait composée d'une suite d'ellipses, qui auraient toutes la même distance aphélie, mais dont la distance périhélie deviendrait de plus en plus petite. Dans ce cas donc, même si la masse du Soleil croissait à l'infini, on ne pourrait jamais dire que  $\lim_{t=\infty} r = 0$ , car à chaque révolution la Terre reprendrait son ancienne distance aphélie.

Voilà maintenant la propriété y de MM. Tomassetti et Zarlatti :

« Si à un instant donné t, la conique osculatrice est une parabole ou une ellipse et  $\lim \mu(t) = \infty$ , il en résulte  $\lim r(t) = 0$ . »

J'écris (deuxième Note, page 296):

« Si à un instant t, la différence entre la demi-force vive et la fonction des forces pour le point B est nulle ou négative, alors  $[si\ M(t)\ devient\ \infty\ pour t=\infty]$ , en supposant que le temps croisse, r deviendra plus petit que toute quantité donnée  $\sigma$ . »

On remarquera que MM. Tomassetti et Zarlatti commettent la même erreur en écrivant  $\lim_{r=\infty} r = 0$ , au lieu de dire que r devient moindre que toute quantité donnée  $\sigma$ .

Examinons maintenant l'équation de la trajectoire. Je pose (deuxième Note, page 301)

(1) 
$$M(t) = \chi(\mathfrak{I});$$

en exprimant les masses en fonction de l'anomalie vraie 3. MM. Tomassetti et Zarlatti suivent la même voie en posant eux aussi

(2) 
$$\mu(t) = \mu(\alpha \Im).$$

Mais ils tombent dans une faute en écrivant que  $\alpha$  est une constante inconnue, tandis que  $\alpha$  est en réalité une fonction inconnue de  $\beta$ . Enfin, ils donnent comme équation

(4) 
$$r = \frac{1}{\left[A_1 - \frac{1}{\alpha c^2} \int_0^{\beta} \mu(\alpha \beta) \sin \beta d\beta\right] \cos \beta + \left[B_1 + \frac{1}{\alpha c^2} \int_0^{\beta} \mu(\alpha \beta) \cos \beta d\beta\right] \sin \beta}.$$

Ils n'ont donc nullement résolu le problème, car a est une fonction insannue de l'anomalie 3. J'avais donné (deuxième Note, page 301)

(5) 
$$n = \frac{\frac{c^2}{K}}{-m + \left[G_1 + \int_0^{\beta} \lambda(\beta) \sin \beta d\beta\right] \cos \beta - \left[G_2 + \int_0^{\beta} \lambda(\beta) \cos \beta d\beta\right] \sin \beta}$$

Dans cette équation approchée de la trajectoire,  $\lambda(\Im)$  est, au contraire, une fonction bien connue de l'anomalie  $\Im$ . J'ai démontré aussi (première Note) que, dans le cas où les masses ne croissent pas à l'infini, on peut toujours représenter rigoureusement la trajectoire par des séries de polynomes en t, uniformément convergentes, pour toutes les valeurs réelles du temps t, de  $t = -\infty$  jusqu'à  $t = \infty$ .

ÉLECTRICITÉ. — Étude expérimentale du récepteur téléphonique. Note de MM. Léon Bouthillon et Louis Drouët, transmise par M. André Blondel.

Nous avons étudié les vibrations de la membrane du récepteur téléphonique sous l'action d'un courant alternatif en observant au microscope les déplacements correspondants d'un style fixé au centre de la membrane et perpendiculaire à celle-ci.

Les observations ont porté sur les points suivants:

I. Déplacement de la membrane du récepteur sous l'action d'un courant continu.

Si le courant qui passe dans l'enroulement est d'un sens tel qu'il augmente l'aimantation du noyau, la membrane est attirée et le déplacement de son centre augmente avec l'intensité du courant, d'abord rapidement, puis de plus en plus lentement. Avec un courant de sens contraire, la membrane est d'abord repoussée, jusqu'au moment où l'intensité est telle que l'aimantation du noyau est nulle. Quand le courant continue à augmenter, l'aimantation du noyau change de signe, et la membrane est de nouveau attirée.

Cette variation du déplacement du centre de la membrane, qu'il était facile de prévoir, a été très exactement retrouvée par l'expérience.

II. Vibration de la membrane du récepteur téléphonique quand un courant sinusoïdal passe dans l'enroulement du récepteur.

La théorie faite en supposant l'amortissement nul, et les vibrations transversales et consistant en des oscillations d'ensemble de la membrane, c onduit à la valeur suivante de l'amplitude du déplacement A du centre de la membrane :

(1) 
$$A = \frac{M'i}{K - \omega^2 M},$$

où  $\omega$  est la pulsation du courant sinusoïdal, i l'amplitude du courant sinusoïdal employé, M une masse égale au cinquième de la masse totale de la membrane, K un coefficient lié au déplacement X du centre de la membrane sous l'action d'une force f appliquée en ce point perpendiculairement à la membrane par la relation  $X = \frac{P}{K}$ , M' un coefficient lié au déplacement A

de la membrane sous l'action d'un courant continu d'intensité i par l'expression  $A = \frac{M'i}{K}$ .

Les coefficients M', K, M ayant été déterminés expérimentalement, on a comparé les valeurs de A données par la formule (1) aux valeurs observées en faisant passer un courant sinusoïdal dans l'enroulement du récepteur.

Les expériences ont été faites avec les trois fréquences 42, 460, 1020.

On constate d'abord que l'amplitude de l'oscillation est proportionnelle à celle du courant excitateur, comme l'indique la formule (1). Des vérifications quantitatives faites avec trois récepteurs de types différents s'accordent très bien avec les résultats théoriques. On a obtenu:

Récepteur Ader. — Si l'on utilise les valeurs observées des coefficients M', K et M:

$$M' = 19.6 \times 10^{6},$$
  
 $K = 9.9 \times 10^{6},$   
 $M = 0.67,$ 

pour calculer l'amplitude du déplacement du centre de la membrane pour un courant de 10 milliampères efficaces à 42 périodes, on trouve:

Récepteur d'Arsonval. — Pour un récepteur d'Arsonval, les valeurs des coefficients de la formule sont :  $M' = 1,10 \times 10^6$ ,  $K = 5,44 \times 10^6$ , M = 1,17.

dont on disposait.)

Récepteur Rousselle et Tournaire. — Si, des vibrations observées pour les périodes 42 et 460, on déduit par le calcul l'amplitude du déplacement pour un courant continu de 10 milliampères, on trouve : A = 8,5 microns. La valeur observée est 10 microns.

En résumé: La théorie qui explique le son produit par le téléphone uniquement par des vibrations transversales d'ensemble de la membrane s'accorde bien avec les résultats donnés par l'expérience.

## III. Étude de la sensibilité du récepteur téléphonique.

1º Étude de la sensibilité à une période donnée :

Soit i l'intensité du courant qui correspond à la limite inférieure de perception du son.

La théorie montre que, pour un récepteur donné et une période donnée, on a M'i = constante; M' étant un coefficient qui ne dépend que de l'état magnétique de l'électro-aimant, et qui est proportionnel au coefficient angulaire de la courbe qui représente, en courant continu, le déplacement du centre de la membrane en fonction de l'intensité.

Pour vérifier cette relation, on a mesuré, pour différents états magnétiques du récepteur, les quantités M' et i. On changeait l'état magnétique du récepteur en superposant, au courant alternatif qui produit le son, un courant continu d'intensité réglable à volonté.

L'expérience montre que, en général, la relation M'i = constante est suffisamment vérifiée.

Si, au lieu de considérer un même récepteur, on considère divers récepteurs dont les systèmes vibrants sont identiques, on doit encore avoir

#### M'i = constante.

Il était intéressant de voir si cette relation se vérifierait encore, au moins approximativement pour les dix récepteurs, d'ailleurs différents et choisis d'une façon quelconque, dont nous disposions. L'expérience montre que, si l'on range les différents appareils suivant la grandeur des coefficients angulaires à l'origine de la courbe des déplacements en courant permanent, cet ordre est inverse de celui des courants qui correspondent à la limite des sons perceptibles, à une exception près seulement pour chacune des trois fréquences étudiées (fréquence 42, 460 et 1020). C'est là une vérification qualitative de la théorie. On n'en pouvait attendre de meilleure avec l'expérience actuelle.

2º La sensibilité varie avec la fréquence : elle est plus grande à la fréquence 1020 qu'à la fréquence 460 et est beaucoup plus faible à la fréquence 42 qu'à la fréquence 460.

ÉLECTRICITÉ. — Propagation de l'électricité à travers l'huile de paraffine. Note (¹) de M. G. Gouré de Villemontée, présentée par M. J. Violle.

Charges de très courte durée. — Le développement de la charge de l'armature interne au début de la charge de l'armature externe est une période particulièrement intéressante. Comme suite aux expériences que j'ai eu l'honneur de présenter récemment à l'Académie (Comptes rendus, t. 158, p. 1414), j'ai cherché à en suivre l'évolution avec des condensateurs cylindriques dont les dimensions ont été:

	Diamètre d en milli	es armatures mètres.	Hauteur	Distance	
Noms		~	des armatures	des armatures	
des condensateurs.	Externe.	Interne.	en centimètres.	en millimétres.	
$C_1L$	22,5	7	116	7.75	
$\mathrm{G_2L}$	14	3,5	116	5, 25	

1º La charge totale  $q = \frac{Q}{Vt}$  recueillie sur l'armature interne, pendant un temps illimité, à la suite d'une charge de durée  $\theta$  de l'armature externe, varie comme l'indique la relation

$$q = ke^b \theta^{-1}$$
.

Les valeurs limites de  $\theta$  ont été o<sup>s</sup>,00028 et o<sup>s</sup>,0053.

2º La charge développée sur l'armature interne, pendant la durée t de charge de l'armature externe, varie suivant la relation

$$q = ke^b t^{-1}.$$

Les valeurs limites de t ont été os,00065 et os,105.

Il en résulte que si  $\theta$  ou t devient infiniment petit, la quantité d'électricité q paraît infiniment grande et donne l'apparence d'une charge instantanée extrêmement grande.

3º En chargeant l'armature externe pendant o<sup>s</sup>,00195 et mesurant par compensation la charge de l'armature interne après des intervalles de temps compris entre 35 secondes et 5 minutes, j'ai constaté que la charge de l'armature interne, réduite à zéro après 35 secondes, reparaissait avec affaiblissement après 50 secondes; la charge compensée après 50 secondes est

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 25 mai 1914.

de nouveau sensible après 1 minute 10 secondes, et ainsi de suite jusqu'à 3 minutes 30 secondes. La variation de charge de l'armature interne n'est pas sensible dans l'intervalle de 0<sup>s</sup>,0052.

- 4° Le signe de la charge de l'armature interne est le même que le signe de la charge de l'armature externe.
- 5° La valeur absolue de la charge mesurée sur l'armature interne ne dépend pas du signe de la charge communiquée à l'armature externe.
- 6° La charge de l'armature interne, séparée de l'armature externe par l'huile de paraffine, est plus faible que la charge de l'armature externe.

Influence de l'épaisseur du diélectrique. — 1° Charges de très courte durée. — Condensateurs employés: C<sub>1</sub> L, C<sub>2</sub>L.

- a. Le potentiel de charge de l'armature externe étant 5<sup>v</sup>,56, la durée de charge est de o<sup>s</sup>,017, o<sup>s</sup>,034 et o<sup>s</sup>,042; la valeur du rapport des charges développées sur les armatures internes depuis le moment de la charge de l'armature externe jusqu'à la fin de la mesure de la charge de l'armature interne a été trouvée égale à un.
- b. Le potentiel de charge de l'armature externe étant 2<sup>v</sup>, la durée de charge comprise entre o<sup>s</sup>,0065 et o<sup>s</sup>,0315, la valeur du rapport des charges développées sur les armatures internes pendant la durée de charge des armatures externes, cette durée étant la même pour les deux condensateurs, est un.
- 2° Régime permanent. Condensateurs employés : C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, ..., C<sub>6</sub> (Comptes rendus, t. 158, p. 1414). Les potentiels de charge des armatures externes ont été compris entre o<sup>v</sup>, 24 et 8<sup>v</sup>, 34. Les durées de charge de l'armature externe ont été variées de 20 minutes à 1 heure 44 minutes.
- a. La valeur du rapport des charges trouvées sur les armatures internes des deux condensateurs augmente avec la durée de charge de l'armature externe; l'accroissement est d'autant plus lent que la durée de charge est plus longue.
- b. La valeur du rapport des charges des armatures internes après les durées de charge respectivement les plus longues des armatures externes, dans chaque série d'expériences, diffère très peu du rapport inverse des épaisseurs du diélectrique.

PHOTO-ÉLECTRICITÉ. — Sur les vitesses initiales des électrons photo-électriques. Note de M. G.-A. Dima, présentée par M. E. Bouty.

On sait que, lorsqu'on éclaire, avec de la lumière ultraviolette, une plaque métallique A, celle-ci émet dans un vide très avancé des électrons (effet Hallwachs). Ces électrons peuvent être captés par une autre plaque métallique B, située en face de la plaque A. L'intensité du courant négatif, mesuré avec un électromètre en relation avec B, varie avec le potentiel de A. Pour une certaine valeur positive, maximum de ce potentiel, le courant est nul. Ce potentiel V, capable de retenir tous les électrons émis par A, mesure ce qu'on appelle la vitesse initiale ou, plus exactement, la composante normale de la vitesse maximum des électrons photo-électriques, d'après la relation  $eV = \frac{1}{2} mv^2$ . Dans cette relation, e, m, v représentent la charge, la masse et la vitesse de l'électron.

La valeur de ce potentiel V varie avec la fréquence v de la lumière. La détermination expérimentale de V présente beaucoup de difficultés; parmi les principales sont les suivantes : la réflexion des électrons sur l'électrode B et leur retour à la plaque A; l'émission d'électrons par l'électrode B due à la lumière réfléchie sur la plaque A et enfin la différence de potentiel de contact que présente la plaque A par rapport à la plaque B et qui doit être ajoutée, avec son signe, à la valeur du potentiel apparent de A. Ce potentiel de contact peut présenter de grandes variations suivant le cas (¹).

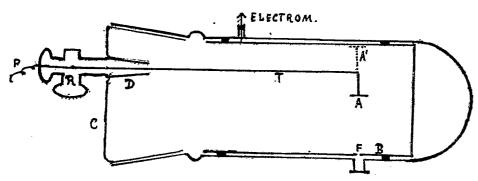
C'est à cause de ces difficultés que les valeurs des vitesses initiales trouvées par les divers expérimentateurs sont discordantes (²). Il est surtout nécessaire de déterminer le potentiel de contact, dans les conditions mêmes de l'expérience, comme l'a montré depuis longtemps M. Hallwachs (²).

A la suite des recherches faites au laboratoire de ce physicien, j'ai trouvé une méthode qui permet de déterminer les vitesses initiales en mesurant en même temps le potentiel de contact et en réduisant à un minimum négligeable les influences perturbatrices dues à la réflexion de la lumière et des électrons.

<sup>(1)</sup> H. Beil, Ann. d. Phys., t. XXXI, 1910, p. 849. — H.-I. VAN DER BIJL, Verh. d. deuts. phys. Ges., t. XV, no 8, p. 330.

<sup>(2)</sup> VAN DER BIJL, loc. cit.

L'électrode B servant à recevoir les électrons est formée par un cylindre de laiton  $(6^m, 5 \times 12^{em})$  ouvert à une extrémité (voir la figure) et en communication avec l'électromètre. La plaque cylindrique A  $(1^{em} \times 1^{em})$  se trouve dans l'axe du cylindre, en face d'une petite fenêtre F par où pénètre la lumière d'une lampe à mercure rendue monochromatique par le passage à travers deux spectroscopes en quartz. La plaque A est portée par une tige de laiton T, dont l'extrémité se trouve fixée à l'intérieur du bouchon D et, par un fil de platine P, peut être portée à un potentiel déterminé.



A l'aide d'un ressort sixé à la tige T et d'un robinet spécial R, on peut imprimer à la plaque A un mouvement de va-et-vient et l'on peut la rapprocher aussi près qu'on le désire de la paroi du cylindre B. Par la méthode de Pellat, on peut ainsi mesurer facilement le potentiel de contact entre A et B. Le cylindre B est sixé à l'aide d'isolateurs en ambre aux parois argentées (écran électrique) d'une cellule de verre fermée par un gros bouchon bien rodé.

La plaque métallique A est grattée avant son introduction dans la cellule; on fait le vide dans celle-ci (10<sup>-4</sup> mm à peu près), on porte A à des potentiels déterminés et l'on mesure l'intensité du courant correspondant.

Les expériences faites jusqu'à présent avec l'étain, le zinc, l'aluminium, le magnalium confirment d'une manière très satisfaisante les résultats de MM. Richardson et K. Compton (¹). Les vitesses maxima trouvées sont presque les mêmes que celles trouvées par ces auteurs dans les limites de l'erreur expérimentale (<0,15 volt). Par exemple pour l'étain et pour les longueurs d'onde 280μμ, 265μμ, 254μμ, 238μμ, les vitesses maxima sont 0,6 volt, 0,9 volt, 1,18 volt et 1,4 volt. Ces vitesses augmentent avec la fréquence de la lumière et sont d'autant plus grandes que le métal est plus électropositif.

<sup>(1)</sup> Ces auteurs ont tenu compte aussi, dans leurs expériences, du potentiel de contact, mais il semble que les mesures n'ont pas été faites dans le vide et simultanément. Voir *Phil. Mag.*, t. XXIII, 1912, p. 579, et t. XXIV, 1912, p. 575.

En portant en abscisses les vitesses (potentiels) vraies et en ordonnées les courants correspondants, on constate que, pour chaque longueur d'onde, le courant atteint son maximum pour le potentiel zéro, c'est-à-dire en l'absence de tout champ extracteur. Ceci n'a lieu avec mon dispositif que dans un vide avancé de l'ordre de 10-4 mm. Je continue les recherches.

PHOTOCHIMIE. — Action des rayons ultraviolets monochromatiques sur l'amylase et la lipase du suc pancréatique. Note de M. et M<sup>me</sup> Chauchard, présentée par M. A. Dastre.

Nous avons montré dans une Note antérieure que l'amylase de l'Aspergillus est détruite par les rayons ultraviolets et que l'absorption d'une quantité d'énergie de rayonnement correspondant à ½ de calorie-gramme par centimètre cube produit une destruction des ¾ de l'amylase.

Nous présentons maintenant les résultats obtenus pour les ferments lipo-

lytiques et amylolytiques du suc pancréatique.

Lorsqu'on expose le suc pancréatique de chien aux rayons émis par une lampe à mercure en quartz, on trouve que la lipase est plus fortement attaquée que l'amylase.

Il était nécessaire de déterminer l'action des différents rayons ultraviolets monochromatiques et de mesurer l'énergie correspondant à la destruction

de ces deux ferments.

La technique est la même que celle employée par nous pour l'étude de l'amylase de l'Aspergillus; elle a été décrite par V. Henri et R. Würmser (Comptes rendus, t. 157, 15 juillet 1913, p. 126) et dernièrement par V. Henri et V. Moycho (Comptes rendus, t. 158, 25 mai 1914, p. 1509). Le suc pancréatique dilué dans l'eau distillée est placé dans des nacelles de 5mm de largeur, de 50mm de longueur et de 5mm de profondeur aux différents endroits du spectre ultraviolet d'une étincelle de résonance puissante entre les électrodes de Zn, Cd ou Mg. L'énergie était mesurée au moyen d'une pile Hilger étalonnée avec une lampe Hefner.

L'absorption des rayons ultraviolets par le suc pancréatique pur a été mesurée par M. V. Henri; le Tableau suivant contient les valeurs des constantes d'absorption k calculées par la formule  $s=s_0$ . 10<sup>-kd</sup> où d est l'épais-.

seur en centimètres.

Constantes d'absorption du suc pancréatique pur.

λ	3300 3180	6 3079	3001	2981	2944	2837	2813	3	2733
k	0,05  0,56	4 1,08	ı,63	2,17	3,25	6, 5	8,6	max.	6,5
λ	2573	2415	2392	2348	2338	2313	2267	2195	2144
k	4,3 min.	6,5	8.,6	13	17,3	26	34,6	69	87

On voit que l'absorption commence vers  $\lambda = 3300$ , elle augmente lentement, passe par un maximum pour  $\lambda = 2813$ , diminue, passe par un minimum pour  $\lambda = 2573$ , puis augmente de plus en plus.

Le suc pancréatique étant un mélange très complexe, on ne peut pas déduire des nombres précédents quelle est la proportion d'énergie de rayonnement qui est absorbée par les ferments du suc pancréatique; les nombres précédents donnent seulement les valeurs maxima de l'absorption par les ferments.

Nous donnons dans le Tableau suivant les résultats d'atténuation obtenus pour la lipase et l'amylase après l'action des rayons ultraviolets différents. Pour pouvoir comparer les résultats entre eux, nous avons rapporté l'atténuation à une même quantité d'énergie incidente que nous avons choisie égale à  $\frac{1}{10}$  de calorie-gramme = 0,419.10° ergs.

	<u> </u>		Proportions détruites par $\frac{1}{10}$ cal. = 0,419.10 $^{\circ}$ ergs.			
λ.		ergie des raies en $\frac{\text{ergs}}{\text{cm}^2.\text{sec}}$ .	Lipase, pour 100.	Amylase, pour 100.		
3300 Zn		2979	11,6	o		
2800 Mg	•	4 <del>7</del> 60	37,5	o		
2749 Cd		2696	»	16		
2500   Zn		ı 135	57,5	»		
2300 Cd		4620	50,4	27		
2100 Zn		1419	74,7	47		

#### Résultats :

- 1º L'amylase du suc pancréatique est attaquée d'une façon sensible seulement par les rayons de  $\lambda < 2800$ . L'action augmente très vite à mesure que la longueur d'onde diminue.
- 2° La lipase est déjà détruite par les rayons de  $\lambda = 3300$ , qui n'agissent pas du tout sur l'amylase. L'action augmente lorsque la longueur d'onde diminue, mais l'augmentation se fait plus lentement que pour l'amylase.

3° Pour les rayons de  $\lambda < 2800$  qui agissent sur l'amylase et sur la lipase, ce dernier ferment est le plus fortement atténué.

4º Il n'existe pas de proportionnalité entre l'absorption des rayons ultraviolets par le suc pancréatique et l'action sur la lipase ou l'amylase; ce fait pourrait être attribué à ce que le suc pancréatique est un mélange de différents corps absorbant inégalement les rayons ultraviolets.

CHIMIE ORGANIQUE. — Recherches sur les acides γ-halogénés acycliques. Note de M. Henri Wohlgemuth, présentée par M. A. Haller.

Les corps qui appartiennent à ce groupe sont encore assez peu connus. Leur préparation repose, pour la plupart d'entre eux, sur deux méthodes principales. L'une de ces méthodes consiste à fixer les hydracides sur les acides  $\beta$ ,  $\gamma$ - ou même  $\gamma$ ,  $\delta$ -éthyléniques correspondants (par exemple : acides  $\gamma$ -bromo-n-valérique,  $\gamma$ -bromo et  $\gamma$ -iodo-n-caproïques, etc.); la seconde repose sur la fixation des hydracides sur les  $\gamma$ -lactones (par exemple : acides  $\gamma$ -bromo- et  $\gamma$ -iodo-n-butyriques,  $\gamma$ -chloroisocaproïque, etc.). Ayant eu à préparer des acides  $\gamma$ -halogénés, en vue de synthèses ultérieures, nous avons entrepris sur ces matières premières quelques recherches qui font l'objet de la présente Note.

La fixation des hydracides sur la γ-valérolactone nous a conduit aux trois acides n-valériques γ-halogénés:

$$\begin{array}{c|ccccc} CH^3.CH.CH^2.CH^2 & CH^3.CH.CH^2.CH^2 \\ & | & | & + HX = & | & | \\ & | & & X & COOH \end{array}$$

La valérolactone étant très abordable, cette méthode de préparation prend, dans ce cas, la valeur d'une méthode générale. Elle nous a permis d'obtenir deux acides nouveaux : l'acide γ-chloro- et l'acide γ-iodo-n-valériques, et de compléter l'étude de l'acide γ-bromé, déjà connu (Messerschmidt).

La fixation de l'acide chlorhydrique s'effectue en vase clos à 150°; pour les acides bromhydrique et iodhydrique, on la laisse s'effectuer en plusieurs jours, à la température ordinaire; on peut terminer la réaction dans le cas de HBr en chauffant 1 heure à 100°.

L'acide γ-chloré est liquide et distille à 115°-116° sous 10<sup>mm</sup> sans altération notable; les acides γ-bromé et γ-iodé ont tous deux été obtenus à l'état solide, au cours même de leur préparation; ils fondent respectivement

à 21° et 18°. Tous deux sont peu stables à l'état d'acides libres; l'acide iodé, surtout, s'altère rapidement en donnant un goudron brun noir. Nous ferons remarquer que l'acide bromé a été indiqué jusqu'ici comme incristallisable à -15°.

Les trois acides obtenus s'éthérifient facilement au moyen de l'alcool en présence d'acide sulfurique, l'acide chloré à chaud, les deux autres à froid, sous l'influence du temps. L'éther γ-chloro-n-valérique constitue un liquide incolore bouillant à 70°, 5 sous 9<sup>mm</sup>; l'éther bromé bout à 89°, 5-91°, 5 sous 12<sup>mm</sup> et l'éther iodé à 102° sous 10<sup>mm</sup>, 5. Ces éthers sont stables et sensiblement incolores, mais l'éther iodé brunit, à la longue, sous l'influence de la lumière.

Le chlorure de thionyle réagit facilement sur l'acide γ-chloré entre 80° et 100° et fournit avec un rendement quantitatif le chlorure de γ-chloro-n-valéryle, liquide mobile incolore, d'odeur forte et désagréable, bouillant à 61° sous 9<sup>mm</sup>. Avec l'acide γ-chromé, on doit effectuer la majeure partie de la réaction vers 50° (chlorure γ-bromé, liquide jaunâtre, bouillant à 79°-80° sous 11<sup>mm</sup>); si, par contre, on chauffe directement à 100°, le rendement en chlorure bromé est faible et il se forme principalement l'anhydride de l'acide γ-bromé, liquide incolore, bouillant à 189°-190° sous 13<sup>mm</sup>.

Nous avons préparé un certain nombre d'amides de l'acide γ-chloro-valérique, par action soit de l'ammoniaque, soit des amines ou de la phénylhydrazine sur le chlorure correspondant, en évitant toute élévation de température (amide simple, F. 79°-79°, 5; anilide, aiguilles blanches altérables, F. 104°, phénylhydrazide, F. 100°). Nous avons soumis ces amides à l'action de la chaleur, entre 150° et 200°, et nous espérions ainsi observer des cyclisations entre la fonction amide et le chlore en γ et obtenir des pyrrolidones. En fait, il se produit bien un dégagement lent d'acide chlorhydrique, mais la réaction est très complexe et n'a jamais fourni que des résines indistillables.

Outre les acides valériques γ-halogénés, nous avons également utilisé pour nos recherches l'acide γ-chlorobutyrique Cl. CH<sup>2</sup>. CH<sup>2</sup>. CH<sup>2</sup>. COOH préparé à partir du chlorobromure de triméthylène Cl. CH<sup>2</sup> CH<sup>2</sup> CH<sup>2</sup> Br et de KCN, suivant la méthode de L. Henry (¹). Cet auteur a indiqué que l'acide chloré distille à 200° en se transformant en butyrolactone; nous avons pu obtenir l'acide pur, distillé dans le vide (à 114° sous 15<sup>mm</sup>).

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 101, 1885, p. 1158.

Il semblait, a priori, intéressant d'expérimenter l'action du magnésium sur les éthers γ-halogénés, en présence d'éther anhydre. En réalité, le magnésium est resté sans action, quels que fussent les moyens employés pour amorcer la réaction (emploi des adjuvants classiques : iode, bichlorure de mercure, etc.; emploi du magnésium amalgamé), et qu'on parte des éthers γ-chlorés, γ-bromés ou γ-iodés. C'est là un fait remarquable, car on sait que, dans ces conditions, les éthers α-bromés réagissent avec facilité, en conduisant principalement à des éthers β-cétoniques.

L'action de la diéthylamine fournit encore un exemple de la passivité relative de l'atome d'halogène dans les éthers y-halogénés. Tandis que la diéthylamine réagit très vivement, au sein de l'éther, sur les éthers chloracétique et β-chloropropionique ('), elle ne réagit sur l'éther γ-chlorobutyrique qu'à 100°, en l'absence de tout dissolvant et en tube scellé. Avec l'éther y-chlorovalérique, dont la fonction dérivé chloré est secondaire, il faut chauffer à 180°, et il se produit en même temps des réactions accessoires (formation d'éther allylacétique par perte de HCl); on obtient de meilleurs résultats en remplaçant l'éther chloré par l'éther γ-bromovalérique, qui réagit à 100°. Éther γ-diéthylaminobutyrique, liquide basique bouillant à 98° sous 13mm [picrate (F. 78°), chlorhydrate de l'aminoacide (F. 106°)]; on l'obtient avec un rendement de 75 pour 100. Éther γ-diéthylamino-n-valérique, liquide bouillant à 96° sous 8mm; on l'obtient avec un rendement de 45 pour 100 à partir de l'éther bromé correspondant [picrate (F. 90°-90°, 5); chloroplatinate de l'aminoacide (2½Aq) (F. 153°-155°)]. Ce dernier éther, traité par le sodium et l'alcool absolu, fournit l'amino-alcool correspondant avec un rendement de 66 pour 100 (méthode de H. Gault): alcool γ-diéthylamino-n-amylique, liquide bouillant à 104°,5 sous 11mm,5; picrate (F. 70°-71°); chlorhydrate de l'éther benzoique (F. 66°-70°).

Il résulte de ce qui précède que l'halogène est beaucoup moins actif dans les éthers halogénés en position γ qu'en α et β. Cette passivité relative nous semble devoir être attribuée à un « empêchement stérique », résultant du rapprochement dans l'espace des fonctions éther-sel et dérivé halogéné en position relative 1.4.

<sup>(1)</sup> Bull. Soc. chim., 4e série, t. III, 1908, p. 367.

CHIMIE ORGANIQUE. — Migration d'un methoxyle au cours du dédoublement d'un hydrate d'ammonium quaternaire par la méthode d'Hofmann. Note de M. M. TIFFENEAU, présentée par M. A. Haller.

L'étude de diverses migrations moléculaires m'a conduit à envisager dans toute réaction transpositrice deux phases distinctes ('): une phase passive de désorganisation moléculaire provoquée par l'agent chimique ou physique mis en œuvre et non accompagnée de migration, et une phase active de réorganisation au cours de laquelle se produit le processus migrateur.

Tandis que cette dernière phase consiste en un pur phénomène de dynamique interne qui échappe jusqu'ici à toute analyse, la première phase par contre est susceptible d'interprétation; j'ai montré, en effet, que dans la plupart des cas on pouvait en schématiser le mécanisme et même le plus souvent y rendre tangible la nécessité structurale de la migration.

C'est ainsi que, dans le cas de l'iodhydrine du méthylphénylglycol dis. qui se transforme en phénylacétone par migration phénylique, la réaction peut être formulée :

$$Ar - C(CH^3)(OH) - CH^2I \xrightarrow{-HI} Ar - C(CH^3)(OH) - CH = \longrightarrow Ar - CH = C(OH).CH^3.$$

Pour savoir dans quelle mesure la première phase influe sur la seconde, il était intéressant de rechercher si la migration consécutive à un état d'équilibre instable tel que  $Ar - C(CH^3)(OH) - CH = est$  toujours comme ci-dessus une migration phénylique. Il était indispensable pour cela de recourir à un autre ordre de réaction et j'ai songé à appliquer dans ce but la méthode d'Hofmann (décomposition des hydrates d'ammonium quaternaires). J'ai eu recours au dérivé

$$C^6H^3 - C(CH^3)(OCH^3) - CH^2N(CH^3)^3OH$$

qu'on obtient dans l'action des amines sur la méthyliodhydrine du méthylphénylglycol dissymétrique.

On sait, en effet, que dans un tel cas la réaction d'Hofmann peut conduire soit à un alcool de formule C<sup>5</sup>H<sup>5</sup> — C(CH<sup>3</sup>)(OCH<sup>3</sup>) — CH<sup>2</sup>OH par simple élimination de triméthylamine avec migration de l'oxhydrile

<sup>(1)</sup> Revue générale des Sciences, 1907, p. 594.

de l'azote vers le carbone voisin ('), soit comme dans le cas le plus général à un dérivé non saturé par élimination d'eau et de triméthylamine. Dans ce dernier cas, la forme intermédiaire instable C<sup>6</sup>H<sup>5</sup> – C(CH<sup>3</sup>)(OCH<sup>3</sup>) – CH = ne peut passer à l'état stable que par migration de l'un quelconque des trois substituants : phényle, méthyle ou méthoxyle.

En fait, c'est cette dernière réaction qui s'est produite, et elle a donné lieu non pas à une migration du phényle ou du méthyle, mais à une migration du groupe méthoxyle

$$C^{6}H^{5}C(CH^{3})(OCH^{3})-CH^{2}-N(CH^{3})^{3}OH \xrightarrow{\qquad \qquad -H^{2}O \qquad \qquad } C^{6}H^{5}-C(CH^{3})=CHOCH^{3}.$$

Comme conséquence de cette migration exclusive du méthoxyle, il n'y a eu aucune modification du squelette carboné qui est resté ramifié comme dans le composé initial.

Il est même curieux de constater que tout s'est passé comme si l'ammonium quaternaire initial possédait la structure ci-dessous et se serait décomposé normalement sans migration:

Cette constatation m'a conduit à examiner sérieusement la structure des divers produits de transformation: méthyliodhydrine initiale, amine intermédiaire et ammonium quaternaire (2).

Je ne retiendrai ici que ce seul fait que les halogénés de structure isomère que j'ai préparés, tel C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>C(Cl)(CH<sup>3</sup>) – CH<sup>2</sup>OCH<sup>3</sup>, se comportent avec la diméthylamine différemment de la méthyliodhydrine

$$C^6H^5-C(CH^3)(OCH^3)-CH^2I;$$

de plus, la stabilité de cette dernière vis-à-vis de la potasse alcoolique est remarquable alors que les halogénés tertiaires isomères étudiés par moi sont de la plus grande instabilité vis-à-vis de tous les éliminateurs d'hydracide.

<sup>(1)</sup> Cas particulier des ammoniums quaternaires ne possédant que des radicaux incapables de fournir l'hydrogène nécessaire à l'élimination d'eau. (HOFMANN, Ber., t. XIV. — COLLIE SCHRYVER, Ch. Soc., t. LVII, p. 777-779.)

<sup>(2)</sup> La préparation et la description de ces divers composés, étudiés en collaboration avec M. Lafaix, seront données en détail dans un autre Recueil.

La réalité de la migration du méthoxyle dans la réaction d'Hofmann relatée ci-dessous ne saurait donc être mise en doute.

Conclusions. — 1º La libération de deux valences sur un même atome de carbone, alors même qu'elle permet, le plus souvent, d'expliquer la nécessité structurale de certaines migrations moléculaires, ne laisse pas préjuger de la nature du radical migrateur;

2° Selon toute vraisemblance, la réorganisation moléculaire commence à s'effectuer dès les tout premiers instants de la phase de désorganisation, et son orientation dépend essentiellement des conditions de la réaction.

CHIMIE ORGANIQUE. — L'isomérie éthylénique des biiodures d'acétylène. Note de M. G. Chavanne et M<sup>11e</sup> J. Vos, présentée par M. Ch. Moureu.

Dans un travail antérieur (¹), l'un de nous a montré qu'à la température ordinaire les deux bichlorures d'acétylène cis et cis-trans sont l'un et l'autre en état de faux équilibre. L'équilibre réel correspond à un mélange formé de 78 à 80 pour 100 de l'isomère cis (éb. 60°, 25) et 20 à 22 pour 100 de l'isomère ci-trans (éb. 48°, 35). On parvient à ce mélange en équilibre soit à partir de l'un ou de l'autre des constituants purs en utilisant l'action isomérisante d'une trace de brome au soleil, soit en réduisant par le zinc en milieu alcoolique le bichlorobibromoéthane symétrique.

M. Van de Walle (²) a montré ensuite que le bibromure d'acétylène obtenu en traitant par le zinc le tétrabromure en solution alcoolique est également un mélange en équilibre de deux stéroisomères, qu'il a pu séparer par distillation fractionnée de leurs mélanges à points d'ébullition minima avec l'alcool absolu. Hors de la présence stabilisante de l'alcool, ils s'isomérisent spontanément pour régénérer le mélange en équilibre initial.

Nous avons repris à ce même point de vue l'étude des deux biiodures d'acétylène décrits dans la littérature. L'un, découvert par Berthelot (3), est solide; l'autre, préparé pour la première fois par Sabanejeff (4), est liquide à la température ordinaire.

<sup>(1)</sup> G. CHAYANNE, Bull. Soc. chim. de Belgique, t. XXVI, 1912.

<sup>(2)</sup> Bull. Soc. chim. de Belgique, t. XXVII, 1913.

<sup>(3)</sup> Comptes rendus, t. 38, p. 977.

<sup>(4)</sup> Liebig's Annalen, t. GLXXVIII, p. 118.

D'après les indications de cet auteur, sa formation accompagne celle, très prépondérante, du biiodure solide, quand on fait passer de l'acétylène sur de l'iode imprégné d'alcool absolu.

Plus récemment, Keiser (1) a obtenu un mélange en proportions comparables des deux isomères par l'action de l'acétylène sur l'iode maintenu à 150°-160°.

C'est là le mode opératoire que nous avons suivi.

L'action de l'acétylène sur l'iode n'est jamais complète; le magma miliquide mi-cristallin obtenu par refroidissement de la masse est toujours coloré par de l'iode en excès. La raison en est que les iodures d'acétylène purs et incolores se dissocient déjà nettement à la température ordinaire et se colorent par suite de la mise en liberté d'iode.

On dissout donc la masse dans l'éther, on enlève l'iode libre par agitation avec une solution d'hyposulfite, on lave à l'eau et l'on sèche. L'éther est chassé par distillation, et le résidu, après refroidissement, est essoré à la trompe. L'isomère solide reste sur l'essoreuse. Le liquide filtré est refroidi vers — 13°,5; un nouvel essorage sépare les cristaux formés. On répète cette opération jusqu'à ce qu'il ne se sépare plus de cristaux avant la prise en masse qui se poursuit à température constante à — 13°,8 (Keiser indique — 21°).

On parvient ainsi à l'eutectique.

L'isomère solide recueilli pendant ce fractionnement est purifié par dissolution dans l'alcool chaud; par refroidissement, il se sépare en longues aiguilles incolores qui fondent à  $+72^{\circ}$ . Cet isomère passe à la distillation à  $76^{\circ}$ ,  $5-77^{\circ}$  sous  $16^{\text{mm}}$ , et à  $190^{\circ}$ , 5 sous  $760^{\text{mm}}$  en se décomposant.

Nous avons essayé sans succès de fractionner l'eutectique par distillation sous pression réduite; la température reste comprise pendant toute la distillation entre 72°,5 et 73° sous 16<sup>mm</sup>; les têtes et les queues de distillation congelées fondent à point fixe — 13°,8, comme le produit initial.

La précipitation fractionnée par l'eau d'une solution méthylique d'un mélange des deux isomères est un moyen efficace de fractionnement; en effet, un échantillon de composition très voisine de la composition eutectique (fusion commençante  $-13^{\circ}$ ,8, fin de fusion  $-9^{\circ}$ ,6) nous a donné une fraction de tête qui finit de fondre à  $+0^{\circ}$ ,2 et une fraction de queue complètement fondue à  $-11^{\circ}$ . Or ce procédé éprouvé ne fractionne pas l'eutectique.

L'eutectique est donc ici confondu avec l'isomère liquide. Celui-ci est

<sup>(1)</sup> American chemical Journal, t. XXI, p. 265.

défini par les constantes physiques suivantes :

Fus. =-13°,8; Éb.<sub>16\*\*\*</sub> = 72°,5; Éb.<sub>760\*\*\*</sub> = 188° (avec mise en liberté d'iode). 
$$d_{\underline{11°,2}} = 3,023.$$

$$n_{(H_0)}$$
 à 11°,2=1,697;  $n_D$  à 11°,2=1,706;  $n_{(H_0)}$  à 11°,2=1,730.

On déduit de là pour le pouvoir réfringent moléculaire :

	Trouvé.	Calculé.	Trouvé—Calculé,
$(H_{\alpha})$	35,63	36,21	-0,58
D	36,01	36,57	-0,56
(H <sub>3</sub> )	36,96	37,38	-0,42

La structure des deux isomères dans l'espace a été fixée en utilisant la règle de trans-élimination. La configuration cis dans laquelle chaque atome d'hydrogène est en position trans par rapport à l'iode doit correspondre à l'isomère qui perd le plus facilement de l'acide iodhydrique.

On dissout dans  $20^{\text{cm}^3}$  d'alcool absolu, à la température ordinaire,  $19^{\text{g}}$ ,634 de chaque isomère; on ajoute à chaque solution  $50^{\text{cm}^3}$  de potasse alcoolique à 1 pour 100, et l'on interrompt l'action de ce réactif aprés 20 minutes dans chaque cas en versant les liqueurs alcooliques dans de l'eau acidulée par l'acide nitrique. Après filtration, on complète le volume à  $250^{\text{cm}^3}$ , on prélève  $50^{\text{cm}^3}$ , on ajoute à cette prise d'essai  $20^{\text{cm}^3}$  de nitrate d'argent  $\frac{N}{10}$ , et l'on titre en retour par le sulfocyanate. On trouve ainsi que :

Dans le cas de l'isomère liquide 9<sup>cm²</sup>, 9 de nitrate d'argent ont été utilisés, alors que, pour l'isomère solide, cette quantité est inférieure à 0<sup>cm²</sup>, 05.

L'élimination de l'acide iodhydrique étant au moins 200 fois plus rapide dans le cas de l'isomère liquide, on doit attribuer à celui-ci la configuration cis. Ceci est d'accord avec la plus grande fusibilité et la plus grande solubilité de cet isomère. Comme dans le cas des chlorures et des bromures, on constate pour l'isomère cis une notable dépression du pouvoir réfringent moléculaire.

L'étude des états d'équilibre entre les deux stéréoisomères exige que l'on possède au préalable un procédé d'analyse de leurs mélanges. Le point de fusion finissante suffit à déterminer sans ambiguïté la composition de l'un quelconque d'entre eux, une fois tracée la courbe du liquidus. Celle-ci peut être construite au moyen des données suivantes :

Après 16 heures de chauffe à 170° de l'un ou de l'autre des isomères purs, l'équilibre est presque atteint; le système obtenu à partir du biiodure cis n'est alors complètement fondu qu'à + 41°,5; le mélange formé en partant de l'isomère trans a pour point de fusion finissante + 43°,5. On peut prendre, pour caractériser le système en équilibre à cette température, le point de fusion finissante 42°,8, ce qui correspond à 52,5 pour 100 d'isomère solide (trans).

A 146° (vapeur de  $C^2H^2Cl^4$  bouillant sous 760<sup>mm</sup>), il faut environ 90 heures pour atteindre l'équilibre. Celui-ci correspond à une température de fusion finissante de 44°,8, c'est-à-dire à une teneur de 55 pour 100 en isomère solide. Après 220 heures de chauffe à 100°, on est encore très loin de l'équilibre, ce qui ne doit pas surprendre; les points de congélation finissante sont alors +3° et +68°,5.

Ces phénomènes d'équilibre entre les deux isomères éthyléniques peuvent donc être aisément observés pour tous les dérivés d'addition bihalogénés de l'acétylène; mais, alors que l'isomération spontanée à la température ordinaire est inappréciable pour les chlorures et les iodures, elle est très rapide pour les bromures. Les expériences précédentes indiquent encore qu'il y a un déplacement de l'équilibre assez marqué par variation de température; plus la température est basse, plus l'isomère solide est prédominant. Ceci est parfaitement d'accord avec les faits observés par les différents auteurs qui se sont occupés de la préparation des iodures d'acétylène. Il serait aisé de déterminer les états d'équilibre dans une région étendue de température, en analysant le mélange obtenu par l'action de l'acétylène sur l'iode à différentes températures maintenues constantes; les observations faites sur les chlorures et les bromures suffisent en effet à légitimer cette méthode.

MINÉRALOGIE. — Nouvelles observations sur les roches éruptives du sud et de l'ouest de Madagascar. Note de M. J. GIRAUD, présentée par M. A. Lacroix.

J'ai montré précédemment (') que, dans le sud de Madagascar, les rhyolites formaient avec les diabases et quelques andésites et labradorites, l'important massif de l'Ivohisiombé, au sud de Tsivory. Des recherches

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 154, p. 1298.

nouvelles effectuées au cours d'une seconde mission, m'ont permis de délimiter l'extension des rhyolites qui arrivent, au Sud, jusqu'au voisinage de Behara, sur la rive gauche du Mandrare, se développant ainsi sur une longueur de 100km environ. Les formes microgrenues de ces rhyolites existent entre Tsivory et Tamotamo; ce sont des microgranites et des micropegmatites, déjà signalès par M. A. Lacroix.

Le massif de l'Ivohisiombé est installé sur le bord d'une grande plaine d'effondrement qui commence vers le Tsiombovisitra, au nord de Tamotamo et s'étend jusqu'au sud d'Ifotaka et un peu au delà de la mare de Tsitevempoko, près d'Antanimora, à l'Ouest.

A l'ouest d'Antanimora, vers les rivières Volovolo et Bevinda, affluents de droite du Manambovo, existe un laccolite de norite (anorthosite) de plus de 2<sup>km</sup> de diamètre, profondément érodé, émergeant au milieu des gneiss graphiteux, Cette norite est une roche de couleur claire, à très grands éléments, formée de labrador et d'hypersthène avec rares paillettes de biotite; à son voisinage, les gneiss ont subi des phénomènes d'exomorphisme assez intenses; ils prennent l'aspect pegmatitique et renferment, sur plusieurs mètres, des nodules de pyroxènes et de titanomagnétite.

En rapport avec le monticule de troctolite de l'Anabohitsy, au sud d'Ampanihy, signalé par M. A. Lacroix, se trouvent des péridotites à olivine grenues, formées d'augite, d'hypersthène, d'olivine et d'ilménite.

Les roches éruptives sont très rares dans le nord du Pays Bara et le Menabé. Il faut arriver jusque près de la Tsiribihina, vers Antsoa, pour rencontrer une importante coulée de basalte à plagioclases, reposant sur le Jurassique supérieur.

Dans la région à suintements bitumineux au milieu des grès et sables du Trias et de l'Infralias, entre Ankayandra, Beravina-en-Terre, Folaka et Morafenobé, les sills et les necks de diabase, d'andésite et de labradorite sont excessivement nombreux. Ils se continuent jusqu'à l'important massif du Fonjahy. C'est un immense laccolite de gabbro encore recouvert, jusque vers l'altitude 500, par les grès triasiques.

La partie centrale, la plus élevée du massif, est formée en majeure partie par des gabbros variés: gabbros micacés, à l'Est, traversés par des filons de labradorite augitique, de labradorite ophitique, de gabbro à olivine et mica et de granite sodique; gabbros basiques au centre; troctolites (allivalites) au Sud, signalées par M. A. Lacroix ('), et qui passent gra-

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 157, p. 14.

duellement aux gabbros leucocrates à olivine supportant le signal 745 et se continuant au Sud-Ouest. De cette masse principale se détachent, vers le centre, un éperon nord formé par des andésites augitiques, et, à l'extrémité occidentale, un chaînon NW de diabase feldspathique passant aux andésites augitiques.

Au milieu des grès et schistes triasiques à Equisétacées qui forment le toit du laccolite, on observe, à l'Est, quelques filons de basalte et d'andésite et surtout de nombreux filons de rhyolites et des masses intrusives de micro-

granites et de micropegmatites.

Au sud du' Fonjahy, sur la rive gauche du Manambao, de très nombreux dykes de diabases et surtout de rhyolites traversent les grès psammitiques et schistes du Trias. L'un de ces necks, qui se poursuit sur plus de 20<sup>km</sup> dans une direction NNW, sur une hauteur de 40<sup>m</sup> à 50<sup>m</sup> et une épaisseur de 15<sup>m</sup> à 20<sup>m</sup>, à l'est d'Ambalarano, est formé à la surface par une rhyolite blanche passant graduellement à une micropegmatite bleue qui occupe toute la partie centrale.

Quelques dykes ou necks de rhyolites et de syénites passant aux trachytes quartzifères, apparaissent au nord de Morafenobé et du Manambao et l'on n'observe plus ensuite de roches éruptives jusqu'au massif de l'Ambohit-

rosy, au nord-ouest de Bekodoka.

Le massif de l'Ambohitrosy, qui occupe une surface de plus de 80<sup>km²</sup>, est formé presque exclusivement par des granites sodiques dont M. A. Lacroix a déjà signalé l'analogie avec ceux du nord-ouest de l'île. En quelques points, ils présentent exceptionnellement une structure micropegmatitique; dans la partie centrale du massif, ils ont l'aspect d'une brèche ignée, dynamométamorphisée et renfermant de nombreuses enclaves d'une roche monzonitique, qu'on observe en place sur le bord méridional du massif. Quelques filons de diabases à olivine traversent les granites sodiques. Une coulée d'andésite augitique recouvre les granites sodiques sur le bord méridional du massif, et une coulée de labradorite augitique vitreuse longe son bord occidental, déterminant les pittoresques rapides du Sambao.

Au sud et à l'est de l'Ambohitrosy existent plusieurs laccolites de

gabbros.

Le massif de l'Ambohitrosy est installé dans l'angle aigu du lambeau

gneissique isolé par failles, au milieu des grès et schistes du Trias.

Quant à l'âge de ces différentes roches, il n'est pas possible actuellement de le fixer d'une manière précise. Les roches de l'Ambohitrosy ont traversé à l'Est des calcaires jaunes à Foraminifères du Lias supérieur; elles sont probablement du même âge que celles de la région d'Ampasindava.

Les gabbros et les rhyolites du Fonjahy, les diabases et les andésites du Maïlaka et de la région à suintements bitumineux, traversent les grès du Trias et les sables de l'Infralias. Les basaltes d'Antsoa, au sud de la Tsiribihina, sont postérieurs au Jurassique supérieur qu'ils recouvrent.

Enfin, dans le Boeni occidental, entre Soalala et Maevatanana, les rares necks d'andésites et de labradorites que j'ai observés traversent les marnes à phosphates et les grès de l'Infracrétacé.

CHIMIE ANALYTIQUE ET BIOLOGIQUE. — Analyse quantitative gravimétrique de l'urée dans l'urine. Note de M. R. Fosse, présentée par M. E. Roux.

- 1. Des matériaux de l'urine, l'urée est le seul qui, dans des conditions données, produise une combinaison xanthylée peu soluble.
- a. De l'urine humaine est traitée par la graine de Soja hispida (¹) réduite en poudre, et du chloroforme, à la température ordinaire ou à 45°, jusqu'à ce que la recherche de l'urée conduise à un résultat négatif.

Le mélange formé par cette urine, filtrée, diluée à  $\frac{1}{10}$  (10<sup>cm³</sup>), de l'acide acétique (35<sup>cm³</sup>) et une solution méthylique de xanthydrol à  $\frac{1}{10}$  (5<sup>cm³</sup>) était encore rigoureusement limpide après 12 heures d'abandon à la température du laboratoire.

- b. Même résultat avec l'urine de cheval.
- 2. Influence des protéiques sur le titrage de quantités connues d'urée, ajoutées à l'urine dépouillée de son urée par contact avec la graine du Soja hispida.

L'expérience exécutée avec une telle solution donne des nombres légèrement trop forts.

La cause en est à la présence des albuminoïdes cédés à l'urine par le végétal.

Quoique ces substances, ainsi que nous l'avons précédemment indiqué (²), ne précipitent pas le xanthydrol en milieu acétique, elles sont cependant susceptibles de souiller les cristaux d'uréine et de provoquer ainsi de faibles erreurs par excès.

Les élimine-t-on? Le dosage de l'urée dans la solution désalbuminée

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 138, p. 1374.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, t. 158, p. 1432.

conduit alors à une erreur par défaut, comparable à celle commise en titrant de la même manière une liqueur aqueuse d'urée, de concentration semblable.

Les résultats obtenus sont, d'autre part, très voisins, si l'on soumet à l'analyse l'uréine, précipitée dans les mêmes conditions, soit de cette urine désalbuminée, soit de l'urine sans albumine ou d'une solution d'urée au même titre dans l'eau pure.

· ·	Poids d'urée.			Titre en urée (litre).			de l'uréine: Théorie N°/0:6,66.
	Théorie.	Trouvé.	Erreur º/o.	Théorie.	Trouvé.		
Urine avec protéiques traitée	•						
par le <i>Soja</i> , puis pourvue d'urée en quantité connue.	o,020028	g 0,02007	+0,21	20,028	g 20,07	+0,042	2
Même urine sans protéiques	0,020028	0,0199	-0,6		-	-o,128	
Autre urine sans protéiques	<b>»</b>	0,01928	»	<b>»</b>	19,28	»	6,64
Liqueur titrée d'urée dans					-		
l'eau	0,020	0,01984	<b></b> 0,8	20	19,84	—o, ι 6	6,62

3. Technique du dosage de l'urée dans l'urine. — Voici, en nous réservant de lui faire subir des modifications ultérieures, la méthode que nous suivons actuellement:

#### Composition du milieu de précipitation.

TT 1 343 4 4 4	CIR
Urine diluée à 1/10	10
	35
Solution de xanthydrol à 1 dans l'alcool méthylique	5

Mode de précipitation. — Une fiole conique à bec reçoit successivement l'urine diluée et mesurée avec précision, l'acide acétique puis, à cinq reprises et à 10 minutes d'intervalle, 1ºm³ de xanthydrol méthylique.

Durée de la condensation après la dernière addition du réactif : 1 heure.

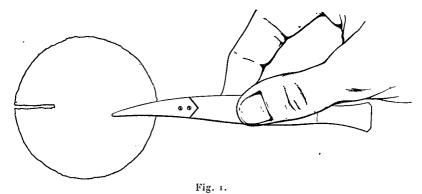
Essorage à la trompe sur filtre plan. — On peut faire usage d'un entonnoir de porcelaine à la partie perforée duquel adhère intimement un filtre parcheminé Schleicher, préalablement assoupli dans l'eau, empiétant sur la paroi cylindrique.

Essorage à la trompe sur filtre concave. — Ce procédé de filtration, qui n'avait pas encore été employé, à notre commissance, permet de recueillir aisément et sans perte l'uréine en mettant à profit la curieuse propriété que possèdent ses cristaux de former par feutrage un tissu blanc, brillant, rigide, transportable à l'aide de la pince (fig. 1).

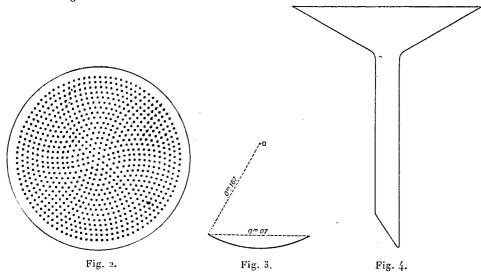
L'appareil que nous utilisons est formé d'une calotte sphérique en argent (1), criblée

<sup>(1)</sup> Rayon de la sphère om, 167; diamètre du cercle de base om, 07.

de petits trous (fig. 2 et 3) et d'un entonnoir de même métal, soudés par la circonférence de leur base circulaire, la concavité du diaphragme placée à l'extérieur (fig. 4)(1)



Le filtre en papier parcheminé (2), fendu suivant un rayon, est appliqué humide sur la calotte, il en épouse exactement la surface si l'on fait légèrement empiéter un de ses bords rectilignes sur l'autre.



Après essorage de la bouillie cristalline, lavage à l'alcool, on porte quelques minutes à l'étuve le filtre et son précipité. Celui-ci s'en détache spontanément par dessiccation sous la forme d'un disque qu'on reçoit sur du platine taré pour la pesée.

<sup>(1)</sup> On peut aussi adapter à la calotte métallique, ou à un simple filtre à café légèrement concave, un entonnoir de verre, en interposant entre eux une feuille de caout-chouc munie d'un orifice.

<sup>(2)</sup> Diamètre: om, o7.

TECHNOLOGIE. — A propos de la diminution du gluten des blés français.

Note de M. ÉMILE FLEURENT.

Je viens seulement de prendre connaissance de la Note que M. Balland a communiquée à l'Académie, le 20 avril dernier : Sur la baisse du gluten des farines.

A ce sujet, je tiens à faire remarquer que, dans nos Recherches sur la composition des blés tendres français et étrangers, pages 117 et suivantes, publiées en 1899 par le Bulletin du Ministère de l'Agriculture, Aimé Girard et moi avons déjà signalé cette diminution et cela en prenant précisément comme termes de comparaison les données que M. Lucas, directeur du laboratoire du Marché des farines fleurs de Paris, avait bien voulu nous fournir et que M. Balland reproduit dans sa Note. Dans le Volume : Le pain de froment : Étude critique et recherches sur sa valeur alimentaire selon le blutage et les systèmes de mouture, publié à la librairie Gauthier-Villars en 1911, j'ai confirmé cette conclusion en me basant à nouveau sur les mêmes données complétées par des chiffres plus récents.

De cet ensemble il résulte que c'est bien à l'adoption de plus en plus grande par l'agriculture des variétés à haut rendement qu'est due la diminution du gluten réel existant dans la totalité de l'amande farineuse du grain de blé, détermination qui seule peut servir de comparaison scientifique, les blés les plus riches en azote, ainsi que je l'ai montré ('), étant loin d'être toujours les plus riches en gluten.

M. Balland, tout en adoptant cette conclusion, ajoute qu'elle n'est pas la seule à tirer de l'examen des faits et qu'il se trouve une autre cause de la diminution du gluten des farines dans le développement donné par l'industrie française aux procédés de mouture moderne. Il n'apporte cependant aucun chiffre précis à l'appui de ses affirmations.

Dans les publications auxquelles je fais allusion plus haut, complétées en 1912 par une autre sur Le pain et les exigences de l'alimentation rationnelle (2), en me basant : 1° sur la valeur énergétique des différentes parties

<sup>(1)</sup> E. Fleurent, Sur la relation qui existe entre la proportion de gluten contenu dans les différents blés et la proportion des matières azotées totales (Comptes rendus, t. 137, 1903, p. 1313).

<sup>(2)</sup> Bulletin de la Société scientifique d'Hygiène alimentaire et d'alimentation rationnelle de l'homme, Vol. 2, 1912, p. 79.

constitutives du grain de blé et sur leur composition chimique organique et minérale; 2° sur la valeur nutritive que nos connaissances modernes permettent d'assigner aux matières albuminoïdes végétales et au gluten en particulier, j'ai montré, par des chiffres probants, que le rendement en pain n'avantage pas le consommateur, puisqu'il est uniquement fonction de la quantité d'eau absorbée, et qu'à blutage égal les farines de la mouture moderne donnent toujours un pain contenant une somme d'énergie totale supérieure au pain obtenu à l'aide des farines des anciens procédés.

Je ne puis que renvoyer à ces différentes études le lecteur désireux de se faire lui-même une opinion sincère sur la question.

PHYSIOLOGIE GÉNÉRALE. — Sur les altérations de la gaine de myéline produites par divers poisons nerveux. Note (') de MM. L. et M. LAPICQUE et R. LEGENDRE, présentée par M. Henneguy.

Dans une Note parue récemment (2), M. Nageotte déclare que « les altérations de la gaine de myéline sous l'influence de divers agents, décrites (par nous) n'existent pas ». Il s'en est assuré, dit-il, « par un contrôle minutieux ».

Dans cette Note, on ne voit pas clairement si M. Nageotte a recommencé nos expériences sans obtenir les résultats que nous avons annoncés. Ces expériences sont peut-être un peu délicates, mais elles sont suffisamment constantes pour que nous ayons pu les montrer à toutes les personnes qui sont venues au laboratoire. Nous les aurions volontiers montrées à M. Nageotte, s'il nous en avait manifesté le désir.

Pour la discussion qui va suivre, nous rappelons en quoi elles consistent : on isole, avec des précautions sur lesquelles nous allons revenir, un nerf de la jambe de la Grenouille en le conservant intact de part et d'autre de la préparation; le nerf, baigné d'eau physiologique (avec K et Ca), est recouvert d'une lamelle spéciale évitant la compression. Après avoir examiné à loisir les fibres du plan supérieur, on fait circuler entre lame et lamelle une solution dans l'eau physiologique de la substance à étudier. C'est alors qu'on

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 25 mai 1914.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, t. 158, 18 mai 1914, p. 1444.

voit se produire progressivement, sous l'œil de l'observateur, les modifications que nous avons sommairement décrites.

Il est donc impossible de les attribuer, ainsi que le voudrait M. Nageotte, à une particularité de structure préexistante : il est également impossible de les attribuer à un traumatisme produit au cours de la préparation. En effet, les fibres restent à peu près inaltérées aussi longtemps qu'elles baignent dans de l'eau physiologique simple; les modifications n'apparaissent que lorsqu'on introduit la substance efficace; elles sont plus ou moins accusées suivant la nature de cette substance et sa concentration; elles subsistent à un certain état aussi longtemps que la substance reste présente; elles rétrocèdent si l'on rétablit une circulation d'eau physiologique pure.

Nous n'avons donc fait qu'appliquer les règles de la méthode formulée par Bacon en considérant ces modifications comme l'effet du poison.

D'ailleurs le phénomène qu'on observe ne consiste pas essentiellement en protubérances pour lesquelles on pourrait discuter la distinction entre plis et épaississements; il se produit tout le long de la fibre, même aux endroits où le double contour reste rectiligne, un épaississement non équivoque de toute la gaine de myéline: les protubérances peuvent être soit une exagération locale du même processus, soit une conséquence locale du gonflement uniforme donnant lieu à une pression latérale, le gonflement n'en est pas moins le phénomène primitif directement saisissable.

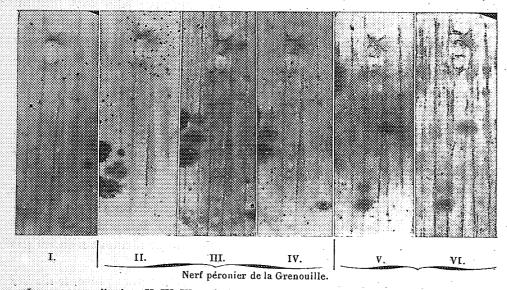
La photographie des aspects successifs d'une même fibre présente d'assez sérieuses difficultés; nous ne sommes pas encore arrivés à des résultats satisfaisants : néanmoins, la série ci-après, que nous reproduisons sans aucune retouche, nous paraît déjà probante.

Quant aux changements d'excitabilité des nerfs, parallèles à ces altérations de structure, c'est aussi un fait d'expérience, dont nous sommes prêts à donner la démonstration quand on le désirera.

Nous nous proposons de discuter ailleurs les conceptions de M. Nageotte sur la structure et les propriétés de la gaine de myéline. Mais, dès aujour-d'hui, nous sommes obligés de protester contre la description et les figures données par cet auteur comme représentant l'état normal des fibres ner-veuses des Batraciens.

Les dissociations, auxquelles nous avons totalement renoncé, produisent de grosses altérations qui nous sont familières et que nous reconnaissons sur les figures données par M. Nageotte; l'acide osmique et les divers liquides dits fixateurs produisent également des altérations, dont l'étude

systématique est commencée d'autre part dans notre laboratoire. Enfin, pour l'étude d'un nerf entier à l'état frais, M. Nageotte emploie une technique différente de la nôtre, et qui nous paraît insuffisante pour conserver la structure réelle. Nous avons reconnu la nécessité d'effectuer toute la préparation dans un bain d'eau physiologique. Dans ces conditions, les fibres gardent le plus souvent leurs contours rectilignes et parallèles; c'est sur de telles fibres que nous faisons porter nos expériences. Quant aux régions des



I, aspect avant l'action; II, III, IV, action progressive d'une solution de cocaïne à 2 pour 100; V, VI, retour progressif à l'état primitif par lavage à l'eau physiologique.

étranglements de Ranvier, elles sont, il est vrai, souvent altérées; mais nous en avons fréquemment obtenues qui ne montrent nullement « une myéline beaucoup trop large » et plissée; nous considérons cet aspect comme étant lui aussi une altération.

Que de telles altérations traumatiques soient par quelques détails plus ou moins semblables aux modifications qu'on observe sous l'influence des poisons, cela n'empêche nullement l'existence ni la signification de ces dernières que nous voyons se produire dans des conditions non douteuses ('). Et que la myéline non altérée forme, lors de la section méca-

<sup>(1)</sup> La critique de M. Nageotte s'appliquerait aux expériences dans lesquelles MM. Marinesco et Stanesco, dissociant un nerf au sein d'une solution toxique, obtenaient nécessairement les deux actions combinées (Réunion biologique de Bucarest:

nique du cylindraxe, certaines figures très nettes, cela ne prouve rien contre la section possible du cylindraxe par une myéline gonflée et différente sous l'action du chloroforme.

MÉDÉCINE EXPÉRIMENTALE. — Le tréponème de la paralysie générale. Note de MM. C. Levaditi et A. Marie (de Villejuif), présentée par M. E. Roux.

Nous nous proposons de montrer dans cette Note que le tréponème de la paralysie générale diffère, au point de vue biologique, du *Spirochæta pallida* de la syphilis cutanée et muqueuse.

Les cliniciens ont déjà émis l'hypothèse de l'intervention d'un virus syphilitique particulier dans l'étiologie de la paralysie générale et du tabès. Ils ont remarqué, d'une part, l'apparition de manifestations paralytiques ou tabétiques chez plusieurs sujets contaminés à la même source, et, d'autre part, la fréquence de la syphilis nerveuse conjugale. Les observations de Morel et Fournier, de Babinski (deux étudiants infectés par la même maîtresse sont atteints de paralysie générale en même temps), de Mott (deux frères de lait syphilisés par la nourrice deviennent paralytiques 10 ans plus tard), de Brosius (7 souffleurs de verre contaminés aux lèvres par le même tube, dont 5 firent du tabès ou de la paralysie générale après 10 ans), de Marie et Beaussart (deux frères se syphilisent ensemble par la même femme et font l'un du tabès et l'autre de la paralysie générale) montrent que certaines sources de virus spécifique déterminent plus que d'autres des infections cérébro-spinales. D'un autre côté, les données relatées par Marie et Beaussart ont mis hors de doute la fréquence de la paralysie générale et du tabès coujugaux.

La découverte du tréponème dans le cerveau des paralytiques généraux (Noguchi) et l'inoculabilité de ce tréponème au lapin (Noguchi, Berger, Uhlenhuth et Mulzer, Graves, Levaditi, Volk, Mattauschek et Arzt) nous ont permis de vérifier cette hypothèse.

Notre virus PG provient d'un paralytique général syphilitique depuis 15 ans ('). Le sang, inoculé sous la peau du scrotum de plusieurs lapins, engendra chez l'un d'eux des lésions cutanées contenant de nombreux spirochètes. Nous avons fait des passages avec ce virus et nous l'avons comparé

C. R. Soc. de Biologie, t. LXX, 1911, p. 608). Bien que les descriptions de ces auteurs ne soient que partiellement exactes, nous devons citer leur travail et nous l'aurions fait dès notre première Note si nous en avions eu connaissance à ce moment.

(1) LEVADITI, Comptes rendus, t. 157, 1913, p. 864.

au virus syphilitique primaire de Trüffi, entretenu depuis 6 ans également sur le lapin. Cette étude comparative nous a montré les particularités suivantes :

- 1º Période d'incubation. La période d'incubation du virus PG est particulièrement longue. Elle a été de 127 jours lors de la première inoculation, de 94, 46 et 49 jours lors des passages consécutifs. Dans les deux cas positifs de Noguchi, cette incubation a été de 87 et 102 jours (virus cérébral), dans ceux de Graves (virus sanguin), de 7 et 9 semaines.
- 2º Aspect des lésions: a. Macroscopiquement. Le virus PG engendre des lésions superficielles, érosions couvertes de squames et entourées d'une zone d'infiltration dermique. Jamais nous n'avons observé les lésions ulcéreuses, indurées, profondes, intéressant à la fois la peau et la vaginale, que provoque le virus spécifique typique de Trüffi.
- b. Microscopiquement. La légion PG est constituée par un épaississement dermique et une infiltration (mononucléaires et plasmazellen) des papilles et des zones toutes superficielles du derme. L'épiderme se desquame et finit par s'ulcérer. Il y a peu de lésions d'endartérite, mais une périvascularité intense, sans obstruction des vaisseaux. Par contre, dans les manifestations provoquées par le virus de Trüffi, l'infiltration et l'endartérite sont plus intenses, l'envahissement des tissus profonds de beaucoup plus marqué. Enfin, ce qui est frappant, c'est l'affinité toute particulière du virus PG pour les épithéliums épidermiques. Les spirochètes pullulent de préférence au niveau de ces épithéliums, dissocient les cellules de la couche basale et semblent même pénétrer dans ces cellules.
- 3º Évolution. Le virus PG se distingue du virus Trüffi par le fait qu'en général les lésions qu'il provoque ne guérissent qu'avec une extrême lenteur (169 et 195 jours).
- 4º Virulence. Le virus Truffi, malgré ses nombreux passages sur le lapin, se montre pathogène pour les singes inférieurs (incubation de 26, 25 et 24 jours) et le chimpanzé (incubation de 45 jours). Un regrettable accident de laboratoire a fait voir qu'il l'est aussi pour l'homme (incubation de 45 jours, lésion locale papulo-serpigineuse, Wassermann positif, pas de manifestations secondaires). Or le virus PG n'a pas conféré la syphilis cutanée aux simiens inférieurs et au chimpanzé.

5º Immunité croisée. — On sait que la guérison spontanée du chancre syphilitique du lapin engendre l'immunité. Une première expérience nous a montré que le virus PG ne confère pas d'état réfractaire à l'égard du spirochète de Trüffi et inversement. Un lapin guéri de la lésion PG et quatre témoins sont inoculés avec le virus Trüffi : ils contractent la syphilis après 26 jours. Un autre lapin guéri de la lésion de Trüffi et deux témoins sont infectés avec le virus PG; ils montrent des spirochètes le quaranteneuvième jour. Il n'y a pas eu d'immunité croisée dans cette expérience. Nous poursuivons ces recherches.

Si, de plus, on tient compte de la faible virulence des spirochètes des paralytiques généraux (cerveau) pour le lapin [nos propres essais et 60 inoculations toutes négatives de Forster et Tomasczewski (')], on est amené à admettre une dissemblance biologique manifeste entre le virus de la paralysie générale et celui de la syphilis cutanée et muqueuse. Nous considérons le tréponème des paralytiques généraux comme une variété à part, neurotrope, du spirochète pallida. Son affinité pour le tissu nerveux explique l'éclosion tardive des manifestations cérébrales; son existence, peut-être en symbiose avec le tréponème type, dans certaines sources de contamination, rend compte de l'apparation de la paralysie générale chez ceux des syphilitiques qui s'infectent à ces sources et pas chez les autres. Ajoutons que l'inefficacité du traitement arsenical dans la paralysie générale ne tient pas à l'arséno-résistance du virus PG, attendu que ce virus s'est montré sensible à l'action de l'arséno-benzol (expérience sur le lapin).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Sur les rapports des substances protéiques de la levure avec la sucrase. Note de M. Pierre Thomas, présentée par M. E. Roux.

Au cours de recherches antérieures sur les substances protéiques de la levure, j'ai pu extraire de celle-ci un protéide phosphoré, paraissant assez voisin de la caséine, et une albumine du type des albumines végétales, pour laquelle j'ai proposé le nom de cérévisine (2). En continuant ce travail, j'ai été amené à étudier les rapports de ces substances avec les

<sup>(1)</sup> Ces auteurs se basent sur cette pathogénité inconstante pour admettre une dissemblance biologique entre les deux tréponèmes.

<sup>(2)</sup> P. THOMAS, Comptes rendus, t. 156, 1913, p. 2024.

diastases de la levure. En raison de son abondante production par la levure et aussi de la commodité de son étude, la sucrase a d'abord retenu mon attention.

Ayant isolé à l'état coagulé le protéide de levure et la cérévisine, je les ai soigneusement lavés à l'eau chaude, séchés à l'étuve à 110°, pulvérisés, et les poudres ont été complètement épuisées à l'eau. J'ai fait d'abord agir ces poudres sur la solution de saccharose, dans la proportion de 0<sup>g</sup>,1 sur 10<sup>cm²</sup> de saccharose à 20 pour 100. Après un contact de 4 heures à la température de 51°, le tube contenant la cérévisine montrait une légère réduction.

Dans le but d'augmenter la surface de contact, j'ai alors pulvérisé les substances au mortier d'agate et je les ai passées à travers un tamis de soie très fin. L'expérience comparative, faite avec la poudre primitive et la poudre ténue, a montré que cette dernière, dans le cas de la cérévisine, donne une hydrolyse plus complète du saccharose. Dans aucun cas il n'y a eu de réduction dans les tubes contenant le protéide de levure.

L'expérience a été répétée en soumettant les poudres de matières protéiques à une macération aqueuse (dans l'eau redistillée bien neutre) avant de les faire agir sur le saccharose. Il semble que la température de la macération a une influence plus favorable que sa durée. Voici les réductions obtenues dans une expérience, en prenant comme unité la réduction fournie par la poudre non soumise à la macération:

		-	Cérévisine.	Protéide de levure.
Macération de	5 heures,	à 17°	Ι,Ι	0
»	16 »			o
»	ı heure,	à 37°	1,2	o
n	5 heures,			o
»	5 »	à 55°	1,4	o
»	5 »	à 68°	т,5	o

Le temps de contact avec le saccharose a été dans tous les cas de 4 heures à la température de 52°.

Il semble donc établi que la poudre de cérévisine possède un pouvoir sucrasique, après contact avec l'eau, et que ce pouvoir augmente avec la finesse de la poudre, c'est-à-dire avec la surface de contact, ainsi qu'avec la température du liquide. Ceci, joint au fait que le protéide précipité des mêmes macérations que la cérévisine ne possède et ne peut acquérir aucun pouvoir sucrasique, paraît exclure la possibilité d'un entraînement de diastase lors de la précipitation des substances protéiques, diastase qui repas-

serait en dissolution ultérieurement. Il faudrait donc admettre une formation de sucrase aux dépens de la molécule de l'albumine ou de l'une de ses parties, sous l'influence de l'eau.

Cette hypothèse se trouve corroborée par le fait que cette action de l'eau est augmentée sous l'influence de corps comme l'urée, dont on connaît le pouvoir dissolvant vis-à-vis de la molécule protéique. Depuis la publication d'un récent travail de Durieux (') qui m'a amené à exposer les premiers résultats de mes recherches, j'ai vu, en effet, que la macération de la cérévisine dans des solutions faibles d'urée, ou même l'ébullition prolongée pendant une minute dans ces mêmes solutions, donnent à cette albumine un pouvoir sucrasique plus grand que la macération ou l'ébullition dans l'eau pure. Le liquide de digestion, dans lequel opère cet auteur, renferme un grand nombre de produits de dégradation avancée des protéines, et quelques-uns de ceux-ci jouent vraisemblablement un rôle analogue à celui que je signale dans le cas de l'urée. J'ai entrepris sur ce point une série de recherches encore en cours d'exécution.

On doit rapprocher de ce dernier résultat la très intéressante conclusion du récent travail de Gramenitzky (2), qui a réussi, par l'action de solutions alcalines faibles, à faire reparaître l'activité amylolytique d'une préparation de diastase Taka. S'agit-il, comme cet auteur l'a le premier avancé (3), d'une régénération du ferment simplement inactivé par la chaleur, mais non détruit? Ou bien d'une formation de diastase nouvelle aux dépens d'une substance génératrice, sous l'influence d'une hydratation ménagée? Il faut remarquer que la réponse à ces questions ne doit pas être générale, mais peut dépendre des cas particuliers, rien n'obligeant à considérer les diverses diastases comme de constitution ou même de formation semblable.

Dans un travail tout récent, MM. G. Bertrand et M. Rosenblatt (4), après avoir contrôlé les résultats de Durieux, annoncent que la régénération du pouvoir sucrasique dans les macérations de levure est en rapport avec une altération particulière des cellules de levure qui se produit surtout au cours de l'autolyse. Cette constatation ne peut que confirmer l'hypothèse que la cérévisine de la levure est la substance génératrice de la sucrase; j'ai trouvé, en effet, que l'albumine de levure n'existe pas à l'état libre, soluble

<sup>(1)</sup> Durieux; Bull. Soc. chim. de Belgique, t. XXVIII, avril 1914, p. 99.

<sup>(2)</sup> GRAMENITZKY, Biochem. Zeitschr., t. LVI, 1913, p. 78.

<sup>(3)</sup> Gramenitzky, Zeitschr. physiol. Chemie, t. LXIX, 1910, p. 286.

<sup>(4)</sup> G. Bertrand et M. Rosenblatt, Comptes rendus, t. 158, mai 1914, p. 1455.

et diffusible à travers la membrane, dans les cellules de levure en voie de développement. Elle y apparaît au fur et à mesure que l'autolyse progresse, et l'on a souvent constaté (') que la quantité de sucrase fournie par la levure augmente dans des conditions analogues. Quant au point de savoir si ce sont les diastases autolytiques qui donneraient naissance à la sucrase en agissant sur l'albumine de la levure après avoir détaché celle-ci, je puis seulement indiquer à présent que les expériences faites par moi pour conférer à la cérévisine le pouvoir sucrasique par digestion ménagée ne m'ont encore donné que des résultats trop incertains.

PHYSIQUE DU GLOBE. — Influence de la polarisation de la lumière diffusée par le ciel sur les valeurs obtenues pour la constante solaire. Note de M. A. Boutaric, présentée par M. E. Bouty.

J'ai montré (²) que l'absorption exercée par l'atmosphère sur l'ensemble des radiations solaires est en relation étroite avec la polarisation de la lumière diffusée par le ciel : l'absorption atmosphérique varie en sens inverse de la proportion de lumière polarisée. Ainsi les courbes horaires des calories obtenues pour des journées voisines s'étagent dans l'ordre des polarisations. Mais, en outre, elles ont des formes différentes qui font penser qu'elles ne doivent pas conduire à la même valeur de la constante solaire. Il m'a paru intéressant de rechercher s'il y avait une relation, au moins qualitative, entre les variations de la polarisation et celles des valeurs obtenues pour la constante solaire.

Je me suis attaché à faire, aussi souvent que me l'ont permis les conditions atmosphériques, des mesures de polarisation et des mesures d'intensités du rayonnement solaire, de manière à établir des courbes horaires des calories qui puissent servir au calcul de la constante solaire. J'ai ensuite comparé les journées voisines correspondant à de bonnes courbes horaires et pour lesquelles les valeurs de la polarisation étaient différentes.

1º J'ai représenté graphiquement les intensités calorifiques en fonction des masses atmosphériques traversées; les courbes obtenues, prolongées jusqu'à l'axe des intensités, donnent la valeur qu'aurait l'intensité pour une masse atmosphérique nulle, c'est-à-dire la constante solaire. Or, même

<sup>(1)</sup> Voir en particulier L. Lichtwitz, Biochem. Zeitschr., t. LVI, 1913, p. 160.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, t. 156, p. 1289. Voir aussi Le Radium, janvier 1914.

pour des journées voisines, les courbes ont des allures nettement différentes: celles qui se relèvent le plus vite vers l'axe des ordonnées et qui doivent donner une valeur plus élevée de la constante solaire sont celles qui correspondent aux plus faibles polarisations.

2º J'ai utilisé, pour le calcul de la constante solaire, la formule indiquée par Crova:

$$I = \frac{C}{(\tau + \varepsilon)^p},$$

qui représente bien les variations de l'intensité calorifique de la radiation I, en fonction de la masse atmosphérique traversée  $\varepsilon$ ; C désigne la constante solaire, et p, un coefficient qui dépend de l'absorption atmosphérique, croît avec elle et peut lui servir de mesure.

Voici, résumées en des Tableaux, quelques observations relatives à des couples de journées voisines pour lesquelles les polarisations étaient différentes:

umerentes:						
	н.	ε.	I.	P(1).	p.	C.
14 juin 1913	8 h	1,65	1,116	0,54		
	9'	г,35	1,198	0,54		0.0
	10	1,18	1,241	0,54	0,48	ı,837
	11	1,09	1,262	0,54		
17 juin 1913	8	1,65	0,940	0,44		
	9	г,35	1,004	0,44	0.0	
	10	1,18	1,078	0,44	0,86	2,032
	Ιţ	1,09	1,116	0,44		
15 décembre 1913	13	2,71	1,042	0,61		
-	14	3,30	0,949	0,61	0,68	2,588
	15	5,08	0,734	0,61	•	•
16 décembre 1913	13	2,71	1,102	0,66		
	r 4	18,8	1,041	0,66	0,43	2,067
	15	5,09	0,880	0,66	.,,	2,007
19 janvier 1914	13	2,40	0,888	0,44		
	lel.	2,86	0,738	0,44	1,22	3,981
	15	4,14	0,536	0,44	,	-,90:
21 janvier 1914	13	2,36	0,982	0,48 )		
•	14	2,80	0,890	0,51 }	0,89	2,561
	15	4,03	0,714	0,56	-, -9	2,001
			,, .	, ,		

Les observations précédentes établissent que, pour des journées voisines, la valeur de la constante solaire varie en sens inverse de la polarisation.

<sup>(1)</sup> Polarisation.

Cette remarque montre avec quelle prudence il convient d'accueillir les déterminations de la constante solaire obtenues par les seules méthodes pyrhéliométriques: toutes impliquent une extrapolation d'un caractère hypothétique et qui, on vient de le voir, dépend étroitement des conditions atmosphériques. Il est possible que les divergences entre les valeurs de la constante solaire, obtenues par les différents observateurs, puissent s'expliquer, indépendamment des défectuosités des instruments et des formules employées, par des différences dans le pouvoir absorbant de l'atmosphère, différences que révèlent, du moins en partie, les mesures polarimétriques.

Toutefois, si les mesures pyrhéliométriques ne semblent permettre la détermination précise de la constante solaire qu'avec le concours de mesures spectrobolométriques simultanées (Abbot), elles restent précieuses pour évaluer commodément les intensités calorifiques reçues à la surface du sol et pour étudier les variations du pouvoir absorbant de notre atmosphère, questions qui sont du plus grand intérêt pour la Météorologie.

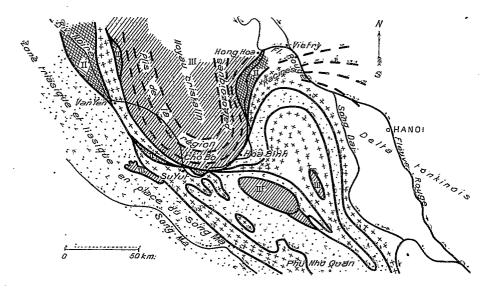
GÉOLOGIE. — Les accidents tectoniques et les zones d'écrasement de la basse rivière Noire (Tonkin). Note de M. J. Deprat, présentée par M. Pierre Termier.

Mes relevés dans la région comprise entre le fleuve Rouge et la rivière Noire et l'étude des chaînes entre la boucle de cette rivière et Phu Nho-Quan me permettent d'envisager maintenant l'ensemble des accidents tectoniques de cette partie de l'Indo-Chine. Une petite carte extrêmement schématique aidera à la compréhension des faits.

I. Il faut distinguer dans les événements qui ont donné naissance à la structure très compliquée de cette région, deux groupes d'accidents successifs : d'abord la formation des nappes et ensuite le réploiement en plis, souvent très serrés, de ces nappes sur elles-mêmes.

Entre le fleuve Rouge et la rivière Noire s'étend un vaste noyau cristallin, prolongement du massif tonkinois central. A l'Est et à l'Ouest, ce massif est entouré de terrains paléozoïques dans lesquels la série stratigraphique s'étend de l'Ordovicien à l'Ouralien d'après mes recherches. Ce Paléozoïque est plissé fortement en isoclinaux et en écailles, les axes des plis moulant complètement le noyau cristallin comme le montre la figure. Dans la région de Van-Yên, il se décompose en nappes. On suit

cette bande paleozoique à travers les feuilles de Thanh-Ba, Van-Yên, où elle possède une orientation NO-SE. Puis, dans la région de Cho-Bo, en passant sur la feuille de Son-Tây, les directions des plis s'infléchissent vers l'Est et rémontent ensuite au Nord-Est vers le fleuvé Rouge, dessinant ainsi une grande boucle. Sur tout le pourtour de cette boucle s'enfonce une lame énorme de mylonites de gabbros, péridotites, susceptible de se laminer entièrement par endroits comme dans la région de Cho-Bo; sous cette lame de mylonite, accompagnée parfois d'un peu de Rhétien,



Plan de charriage E 1 Nappe de Trias chârrie et écrase E 1 Nappe de mylonifes de gabbro III Nappe de terrains paléozoiques d'entre Fleuve Rougé et Rivière Noiré E Terrains en place Direction de plis dans la région primaire \*\* Direction des plis dans les nappes de terrains secondaires

s'enfonce une nappe formée surtout de Trias en série renversée; cette nappe est morcelée, écrasée entre Van-Yen et Cho-Bo.

Plus au Sud-Ouest, sur la feuille de Phu Nho-Quan, elle s'étale largement sur la série liasique très épaisse et porte par endroits des massifs de Paléozouque charries sur elle-même.

Ainsi la région que nous considérons nous offre trois grandes nappes : 1° à la base une vaste nappe de terrains triasiques; 2º une nappe de mylonites de gabbros et de péridotites; 3° une nappe de terrains paléozorques éhévauchant le tout. La nappe paléozorque est un épisode postérieur au charriage du Trias sur la série liasique.

II. L'allure générale de ces terrains est fort instructive. On les voit dessiner une vaste courbe à convexité tournée vers le Sud et, dans la courbe des plis formés par la nappe triasique, s'enfonce la masse paléozoïque chevauchante. Si j'osais une comparaison, je dirais que l'ensemble donne l'impression des Dinarides s'enfonçant dans l'arc alpin. Il est intéressant de remarquer que la nappe des mylonites de roches vertes se trouve à la limite des deux autres nappes.

Quelques fenêtres dans la masse paléozoïque laissent apparaître le Trias, dans la région de Van-Yên et dans celle de An-Mieng.

Dans la région du massif du Ba-Vi, les directrices des plissements des nappes des terrains secondaires forment une série d'arcs dont les uns se dirigent vers le Nord-Est; tandis que les autres s'infléchissent de plus en plus vers l'Est, puis vers le Sud-Est. Les premiers vont se raccorder ainsi avec les plis des terrains secondaires à l'est du Delta. Ceci est nouveau et fort important pour la connaissance générale de la structure du Tonkin.

Ils forment une région de *racines* qui se dégage dans la région du Ba-Vi de la grande nappe paléozoïque.

Ainsi les directrices des plis de la région de la rivière Noire passent en partie dans l'est du Tonkin, tandis que les autres se dirigent vers le Sud-Est et de là passent en Annam. Il y a donc, dans la région du Delta tonkinois, comme je le pensais depuis longtemps, confluence du faisceau annamitique et des plis de bordure de l'élément chinois sud-oriental.

III. La manière d'être des charriages est très curieuse. Les mylonites jouent un rôle extraordinaire dans toute cette région, sur une épaisseur et une largeur énormes. D'une façon générale, les calcaires anisiens de la nappe I ne sont plus qu'un amas de brèches. Je ne crois pas qu'en aucun pays du monde on puisse observer un pareil développement de brèches. Cho-Bo mériterait de devenir un lieu de pèlerinage pour l'étude des mylonites calcaires. Les mylonites de gabbros et de péridotites atteignent aussi une ampleur vraiment étonnante, rivalisant avec celle des mylonites de Ligurie et les dépassant probablement par leur extension. Les lames de broyage sont en somme la caractéristique de la tectonique de l'Ouest tonkinois.

IV. Les écrasements sont nettement limités aux nappes inférieures et il est remarquable que le Paléozoïque, qui a été charrié en bloc sur le

Secondaire, ne soit pas écrasé; il y a des laminages, des étirements, mais jamais de broyages, et il apparaît avec la plus grande netteté que le pays paléozoïque d'entre fleuve Rouge et rivière Noire a joué le rôle de traineau écraseur. Les fossiles y sont nombreux, bien conservés, tandis que, dans les terrains secondaires sous-jacents, tout est écrasé, pêle-mêle, et les fossiles toujours très déformés et souvent brisés en miettes.

V. Le plissement des nappes mésozoïques en plis généralement verticaux est la conséquence des charriages de la région paléozoïque qui a refoulé comme un énorme coin les terrains en question, pénétrant profondément au milieu d'eux comme je l'ai montré; les nappes prirent alors sous cette compression l'allure d'isoclinaux serrés, tandis que, dans la nappe écrasante, les terrains glissaient par paquets en écailles parallèles les unes sur les autres sans offrir de véritables plis, de sorte qu'on y retrouve des répétitions d'étages sur une grande épaisseur comme dans la coupe de Hoà-Binh à Tu-Ly, où sur 15km de longueur les couches très relevées offrent l'impression d'une seule série.

Le détail des observations sera prochainement exposé, avec une carte au  $\frac{1}{200000}$  des régions qui ont été levées au  $\frac{1}{100000}$  (feuille de Thanh-Ba, Van-Yên, Phu Nho-Quan, Son-Tây).

M. A. GAILLARD adresse une Note relative à un dispositif électromagnétique destiné à prévenir les collisions en mer en temps de brouillard.

La séance est levée à 16 heures et demie.

G. D.

#### BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

#### OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 25 MAY 1914.

La Carte internationale du monde au millionième et la Conférence de Paris (10-18 décembre 1913), par Eum de Margerie. (Extr. des Annales de Géographie, t. XXIII, nº 128, du 15 mars 1914.) Paris, Armand Colin; 1 fasc. in-8°. (Présenté par M. Ch. Lallemand.)

Les poudres et explosifs et les mesures de sécurité dans les mines de houille, par L. Vennin et G. Chesneau. Paris et Liège, Ch. Béranger, 1914; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. H. Le Chatelier.)

Sémiologie des affections du système nerveux, par J. Deserine; avec 566 figures en noir et en couleurs et 3 planches hors texte en couleurs. Paris, Masson et Cic, 1914; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Guyon.)

Annuaire de la Marine pour 1914. Paris, Imprimerie nationale, 1914; i vol. in-8°. Statistique générale de la France: Statistique internationale du mouvement de la population, d'après les registres de l'état civil, publiée par le Ministère du Travail et de la Prévoyance sociale; Volume II: Années 1901 à 1910. Paris, Imprimerie nationale, 1913; 1 vol. in-4°.

Rapport sur les opérations des Sociétés de secours mutuels pendant l'année 1910, présenté à M. le Président de la République par M. Henry Cheron, Ministre du Travail et de la Prévoyance sociale. Melun, Imprimerie administrative, 1913; † vól. in-4°.

Traitement général de la tuberculose, par J.-F. Widmann. Chambéry, Ricardo Lenzi. 1914; 1 fasc. in-8°.

Les agents physiques dans les ankyloses: thermothérapie et luminothérapie, par Félix Allard. (Extr. des Archives d'électricité médicale, n° 378, 15 mars 1914.) Bordeaux; 1 fasc. in-8°.

Rapport sur l'unification des abréviations bibliographiques dans les Mémoires de Chimie, par Ph.-A. Guye. Genève, imp. Albert Kündig, 1914; 1 fasc. in-8°.

Mémoires de la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève; t. XXXVIII, fasc. 1, mai 1914: Rapport du Président de la Société pour 1914. — Les Cothurnidés musciçoles, par E. Penard; avec 5 planches. Paris, G. Fischbacher; Genève, Georg et Cie; 1 fasc. in-4°.

The Quarterly Journal of the Geological Society; t. LXX, part 1, april 25th, 1914. Londres, Longmans, Green et Cie; 1 vol. in-8o.

The University of Colorado Studies; t. XI, no 1: Fishe of Colorado, by Max-M. Ellis. Boulder, Colo., 1914; 1 vol. in-80.

### Ouvrages reçus dans la séance du 2 juin 1914.

Discours de M. Appell. Allocution de M. Darboux [prononcés à l'occasion du décès de M. Ph. van Tieghem]. (Extr. des Comptes rendus. t. 158, p. 1229, séance du 4 mai 1914.) Paris, Gauthier-Villars; 1 fasc. in-4°.

Sur la flore planctonique de la rade de Saint-Vaast-la-Hougue, 1908-1912, par L. Mangin, Membre de l'Institut. (Extr. des Nouvelles Archives du Muséum d'Histoire naturelle; 5e série. Paris, Masson et Cie; 1 fasc. in-4e. (Hommage de l'auteur.)

Etudes sur quelques Poissons des océans Aretique et Atlantique, par Ed. Le Danois. (Annales de l'Institut océanographique, t. VII, fasc. 2.) Paris, Masson et Cie, 1914; 1 fasc, in-4°.

L'alternance sporophyto-gamétophytique des générations chez les Algues, par Charles Janet; fasc. 32. Limoges, Ducourtieux et Gout, 1914; 1 fasc. in-8°.

Mémorial de l'Artillerie navale; 3° série, t. VIII, 1° livraison de 1914: Les poudres colloïdales, par M. Bourgoin. Paris, Imprimerie nationale; 1 fasc. in-8°.

Bulletin de la Société mathématique de France; t. XLII, fasc. 1. Paris, Gauthier-Villars, 1914; 1 fasc. in-8°.

Annales de la Société d'Agriculture, Industrie, Sciences, Arts et Belles-Lettres du département de la Loire; 2° série, t. XXXIV, année 1914, 1° livraison. Saint-Étienne, J. Thomas et Cie; 1 fasc. în-8°.

The Danish Ingolf-Expedition; t. IV, no 3; t. V, no 5. Copenhague, 1914; 2 fasc. in-4°.

Die Arbeiten der Königl. preuss. aeronautischen Observatoriums im Jahre 1913; Bd. IX, herausgegeb. v. Richard Assmann, Director, Brunswick, 1914; 1 vol. in-4°.

Monthly Weather Review; t. XLII, nos 1 and 2. Washington, 1914; 2 fasc. in-4°. The fuels used in Texas, by Wm.-B. Phillips and S.-H. Worrell. (Bull. of the University of Texas; no 307, 1913.) 1 vol. in-8°.

Bulletin de l'Académie navale Nicolas; fasc. 1 et 2. Saint-Pétersbourg, 1911, 1913; 2 vol. in-4°.

Archives des Sciences biologiques, publiées par l'Institut impérial de Médecine expérimentale à Saint-Pétersbourg; t. XVIII, nºs 1 et 2. Saint-Pétersbourg, 1914. (Édition française.)

Journal of agricultural research; t. II, nº 1, april 1914. Washington; 1 fasc. in-8°.

Anais scientificos da Faculdade de Medicina do Pórto, publicados sob a direccão do prof. João Meira; 1° ano, 1913; nºs 1 et 2. Porto; 2 fasc. in-4°.

### ERRATA.

## (Séance du 9 février 1914.)

Note de MM. Paul Pascal et Jouniaux, Densité de quelques métaux à l'état liquide :

Pages 414 et 415, ajouter 0,05 à toutes les densités indiquées pour l'aluminium.

### (Séance du 18 mai 1914.)

Note de MM. Gabriel Bertrand et M. Rosenblatt, Sur la thermorégénération de la sucrase :

Page 1455, avant-dernière ligne, note (1), au lieu de p. 827, lire p. 837.

Même page, dernière ligne, note (2), au lieu de avril 1894, lire avril 1914.

Page 1457, lignes 25 et 26 (Tableau), intervertir l'ordre des deux dernières lignes de chiffres placés sous les accolades.

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

### SÉANCE DU LUNDI 8 JUIN 1914.

PRÉSIDENCE DE M. P. APPELL.

### MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur les fonctions abéliennes singulières de trois variables. Note de MM. G. Humbert et Paul Lévy.

1. Considérons un système de fonctions abéliennes de trois variables u, v et w, ayant pour périodes normales :

$$u...$$
 1, 0, 0,  $g$ ,  $h''$ ,  $h'$ ;  $v...$  0, 1, 0,  $h''$ ,  $g'$ ,  $h$ ;  $w...$  0, 0, 1,  $h'$ ,  $h$ ,  $g''$ .

Nous appellerons système de relations singulières entre les périodes un système de relations à coefficients entiers de la forme

$$(I) \begin{cases} E = \lambda \mathcal{G} + \lambda' \mathcal{I} \mathcal{C}' + \lambda'' \mathcal{I} \mathcal{C}' + \gamma' g'' - \beta'' g' + (\beta' - \gamma'') h + \alpha' h' - \alpha'' h'' + \mu = 0, \\ E' = \lambda \mathcal{I} \mathcal{C}' + \lambda'' \mathcal{I} \mathcal{C}' + \alpha'' g - \gamma g'' + (\gamma'' - \alpha) h' + \beta'' h'' - \beta h + \mu' = 0, \\ E'' = \lambda \mathcal{I} \mathcal{C}' + \lambda'' \mathcal{I} \mathcal{C}' + \lambda'' \mathcal{G}'' + \beta g' - \alpha' g + (\alpha - \beta') h'' + \gamma h - \gamma' h' + \mu'' = 0, \end{cases}$$

où G, G', ..., re" sont les mineurs du déterminant

$$\left|\begin{array}{cccc} g & h'' & h' \\ h'' & g' & h \\ h' & h & g'' \end{array}\right|$$

correspondant respectivement aux éléments  $g, g', \ldots, h''$ . Il nous sera commode de représenter les coefficients de ces relations, tantôt par les lettres  $\alpha, \beta, \ldots, \mu''$  employées ci-dessus, tantôt par les notations différentes

$$\begin{array}{llll} A_{1,4} = \alpha, & A_{1,5} = \beta, & A_{1,6} = \gamma, & A_{5,6} = \lambda, & A_{2,3} = \mu, \\ A_{2,4} = \alpha', & A_{2,5} = \beta', & A_{2,6} = \gamma', & A_{6,4} = \lambda', & A_{3,1} = \mu', \\ A_{3,4} = \alpha'', & A_{3,5} = \beta'', & A_{3,6} = \gamma'', & A_{4,5} = \lambda'', & A_{1,2} = \mu''. \end{array}$$
C. R., 1914, 1° Semestre. (T. 158. N° 23.)

Les relations (1) sont nécessaires et suffisantes pour que les fonctions abéliennes considérées admettent d'autres transformations que celles étudiées par Hermite. Ces transformations étant définies par 36 coefficients  $a_{i,j}$  (i et j variant de 1 à 6), il existe entre les périodes des relations singulières dont les coefficients ont les valeurs

$$A_{i,j} = a_{i,1}a_{j,4} - a_{i,4}a_{j,1} + a_{i,2}a_{j,5} - a_{i,5}a_{j,2} + a_{i,3}a_{j,6} - a_{i,6}a_{j,3}.$$

(Ces formules définissent 36 coefficients formant un tableau symétrique gauche, défini complètement par la valeur de 15 coefficients.) Les relations (1) sont aussi nécessaires pour qu'il existe des fonctions intermédiaires singulières autres que les fonctions  $\Theta$  admettant les périodes données. Ce sont donc ces relations qui généralisent la relation singulière déjà étudiée dans le cas des fonctions de deux variables (1). Nous allons énoncer quelques résultats relatifs à ces systèmes.

2. Si les périodes considérées vérifient le système (1), elles vérifient un autre système de même forme

(2) 
$$E_1 = 0, \quad E'_1 = 0, \quad E''_1 = 0,$$

dont les coefficients ont les valeurs

$$\begin{split} &\alpha_{1} = \lambda \mu - (\alpha), & \alpha_{1}' = \lambda' \mu - (\beta), & \alpha_{1}'' = \lambda'' \mu - (\gamma), \\ &\beta_{1} = \lambda \mu' - (\alpha'), & \beta_{1}' = \lambda' \mu' - (\beta'), & \beta_{1}'' = \lambda'' \mu' - (\gamma'), \\ &\gamma_{1} = \lambda \mu'' - (\alpha''), & \gamma_{1}' = \lambda' \mu'' - (\beta''), & \gamma_{1}'' = \lambda'' \mu'' - (\gamma''), \\ &\lambda_{1} = \lambda \alpha + \lambda' \beta + \lambda'' \gamma, & \mu_{1} = \mu \alpha + \mu' \alpha' + \mu'' \alpha'', \\ &\lambda_{1}' = \lambda \alpha' + \lambda' \beta' + \lambda'' \gamma', & \mu_{1}' = \mu \beta + \mu' \beta' + \mu'' \beta'', \\ &\lambda_{1}'' = \lambda \alpha'' + \lambda' \beta'' + \lambda'' \gamma'', & \mu_{1}'' = \mu \gamma + \mu' \gamma' + \mu'' \gamma''. \end{split}$$

Dans ces formules,  $(\alpha)$ ,  $(\alpha')$ , ...,  $(\gamma'')$  représentent les mineurs du déterminant

$$\hat{o} = \begin{bmatrix} \alpha & \beta & \gamma \\ \alpha' & \beta' & \gamma' \\ \alpha'' & \beta'' & \gamma'' \end{bmatrix},$$

correspondant respectivement aux éléments  $\alpha$ ,  $\alpha'$ , ...,  $\gamma''$ .

Le système (2) est, en général, distinct du système (1). S'il n'en était pas ainsi, nous dirions que le système (1) est exceptionnel. Dans le cas

<sup>(1)</sup> G. Hembert, Sur les fonctions abéliennes singulières (J. de Math., 1899 à 1901).

général, les coefficients  $\alpha, \alpha', ..., \mu''$  étant arbitraires, les relations (1) et (2) constituent 5 relations linéairement distinctes, mais pas 6, car on a identiquement

$$\lambda E_1 + \lambda' E'_1 + \lambda'' E''_1 = \lambda_1 E + \lambda'_1 E' + \lambda''_1 E''$$

En appliquant au système (2) l'opération qui conduit du système (1) au système (2), on retrouve le système (1), multiplié par la quantité

$$K = \lambda \mu_1 + \lambda' \mu'_1 + \lambda'' \mu''_1 - \delta = \lambda_1 \mu + \lambda'_1 \mu' + \lambda''_1 \mu'' - \delta.$$

On n'obtient donc pas d'autre système de relations singulières, dont l'existence résulte de celle du système (1), que ceux de la forme

(3) 
$$\rho E + \rho_1 E_1 = 0$$
,  $\rho E' + \rho_1 E'_1 = 0$ ,  $\rho E'' + \rho_1 E'_1 = 0$ .

3. Appelons  $|\varepsilon|$  le tableau des coefficients  $\alpha$ ,  $\alpha'$ , ...,  $\mu''$ , et  $\varepsilon$  le système (1). Il faut observer que, si la connaissance du tableau  $|\varepsilon|$  entraı̂ne celle du système  $\varepsilon$ , la réciproque n'est pas vraie, car dans le système  $\varepsilon$  les coefficients  $\alpha$ ,  $\beta'$ ,  $\gamma''$  n'interviennent que par leur différence.

Si  $|\mathfrak{T}|$  et  $|\mathfrak{T}'|$  désignent deux tableaux distincts, en multipliant respectivement par  $\rho$  et  $\rho'$  les éléments correspondants des deux tableaux et ajoutant les produits obtenus, on obtient les éléments d'un nouveau tableau que nous désignerons par  $\rho |\mathfrak{T}| + \rho' |\mathfrak{T}'|$ . Nous emploierons dans les mêmes conditions la notation  $\rho\mathfrak{T} + \rho'\mathfrak{T}'$  lorsqu'il s'agira de systèmes de relations singulières.

En utilisant cette notation, et en appelant  $|\tau|$  le tableau pour lequel  $\alpha = \beta' = \gamma'' = \tau$ , tous les autres coefficients étant nuls, les tableaux en nombre infini qui correspondent à un même système  $\varepsilon$  sont de la forme  $|\varepsilon| + s|\tau|$ , s'étant quelconque.

Appelons  $|\mathfrak{E}_i|$  le tableau des coefficients  $\alpha_i, \alpha_i', \ldots, \mu_i''$  et F l'opération qui fait passer de  $|\mathfrak{E}|$  à  $|\mathfrak{E}_i|$ , de sorte que  $|\mathfrak{E}_i| = F(|\mathfrak{E}|)$ . Des formules (3) résulte immédiatement que

(4) 
$$F(|\mathfrak{G}|+s|\tau|) = |\mathfrak{G}_1|+s|\mathfrak{G}|-s^2|\tau|.$$

L'opération F ne peut donc pas être appliquée au système  $\varepsilon$ , car le résultat obtenu est différent suivant qu'on définit ce système par le tableau  $|\varepsilon|$  ou par le tableau  $|\varepsilon|+s|\tau|$ . C'est pourquoi il y a lieu d'introduire l'opération

$$\tilde{\mathcal{F}}(\lceil \mathfrak{G} \rceil) = 3 \operatorname{F} \left( \lceil \mathfrak{G} \rceil - \frac{\alpha + \beta' + \gamma''}{3} \lceil \tau \rceil \right),$$

qui, appliquée à divers tableaux correspondant à un même système, donne

des tableaux correspondant à un même système. On peut désigner ce système par f(v).

En désignant par F<sup>2</sup>(|©|) le résultat obtenu en effectuant deux fois l'opération F sur le tableau |©|, on a

(5) 
$$F^{2}(|\mathfrak{E}|+s|\tau|)=K'|\mathfrak{E}|+K's|\tau|,$$

la valeur de K', qui se déduit de celle de K, étant

$$\mathbf{K}' = \mathbf{K} + [\lambda \mu + \lambda' \mu' + \lambda'' \mu'' - (\alpha) - (\beta') - (\gamma'')]s - (\alpha - \beta' + \gamma'')s^2 - s^3.$$

En posant  $s' = s + \frac{\alpha + \beta' + \gamma''}{3}$ , l'expression de K' devient de la forme

$$K' = \frac{J}{27} + \frac{I}{3}s' - s'^3,$$

I et J étant des entiers qui ne changent pas si l'on remplace dans leur définition le tableau  $|\varepsilon|$  par le tableau  $|\varepsilon|+s|\tau|$ . Ce sont donc des fonctions du système  $\varepsilon$ .

Posons  $\mathfrak{E}_4 = \mathfrak{f}(\mathfrak{E})$ . ( $\mathfrak{E}_4$  n'est donc pas le système correspondant au tableau  $|\mathfrak{E}_4|$ .) On déduit aisément des formules (4) et (5) la formule

$$\mathcal{F}(\rho \, \tilde{c} + \rho_1 \, \tilde{c}_1) = (J \, \rho_1^2 + 2 \, I \, \rho \rho_1) \, \tilde{c} + (\rho^2 - I \, \rho_1^2) \, \tilde{c}_1,$$

et que les quantités analogues à I et J, mais relatives au système  $\rho \varepsilon + \rho_1 \varepsilon_1$ , ont les valeurs

$$I' = I^{2} \rho_{1}^{2} + J \rho \rho_{1} + I \rho^{2},$$

$$J' = (J^{2} - 2I^{3}) \rho_{1}^{3} + 3IJ \rho \rho_{1}^{2} + 6I^{2} \rho^{2} \rho_{1} + J \rho^{3},$$

d'où l'on déduit

(6) 
$$J'^{2} - 4I'^{3} = (J^{2} - 4I^{3}) (J\rho_{1}^{3} + 3I\rho\rho_{1}^{2} - \rho^{3})^{2}.$$

4. Portons maintenant notre attention sur les systèmes exceptionnels de relations singulières. La formule (5) montre que le système correspondant au tableau  $F(|\varepsilon|+s|\tau|)$  est exceptionnel si K'=0. Cela revient à dire que le système  $\rho\varepsilon+\rho_1\varepsilon_1$  est exceptionnel si

(7) 
$$J\rho_1^3 + 3I\rho\rho_1^2 - \rho^3 = 0.$$

La signification de cette équation explique la forme simple de la formule (6), où intervient son discriminant.

Au lieu de chercher les systèmes exceptionnels qui peuvent se déduire d'un système non exceptionnel &, nous pouvons chercher à étudier directement les systèmes exceptionnels. Le système correspondant à un tableau [6] est exceptionnel si l'on a

$$F(|\mathfrak{G}|) = s|\mathfrak{G}| + \sigma|\tau|$$

et par suite

$$F(|\mathfrak{G}|-s|\tau|)=\sigma_i|\tau|.$$

On trouve d'ailleurs aisément que  $\sigma$ , est nécessairement nul. On est donc ramené à la recherche des tableaux exceptionnels tels que l'opération F, effectuée sur ces tableaux, donne un tableau identiquement nul. Cette recherche est très facile et l'on trouve que les tableaux exceptionnels dépendent d'une manière homogène de 9 paramètres (assujettis bien entendu à certaines restrictions si l'on veut que les coefficients soient entiers). Les systèmes exceptionnels dépendent du même nombre de paramètres.

Dans le cas de ces systèmes, les relations (2) ne sont pas distinctes des relations (1), ou sont identiquement vérifiées, et les relations (1) ellesmêmes se réduisent à deux relations distinctes, car il existe entre E, E' et E" une relation identiquement vérifiée qui peut se mettre sous trois formes

$$(\lambda'h' - \lambda''h'' + \alpha)E + (\lambda'h - \lambda''g' + \alpha')E' + (\lambda'g'' - \lambda''h + \alpha'')E'' = 0,$$

$$(\lambda''g - \lambda h' + \beta)E + (\lambda''h'' - \lambda h + \beta')E' + (\lambda''h' - \lambda g'' + \beta'')E'' = 0,$$

$$(\lambda h'' - \lambda'g + \gamma)E + (\lambda g' - \lambda'h'' + \gamma')E' + (\lambda h - \lambda'h' + \gamma'')E'' = 0.$$

D'ailleurs on ne saurait se dispenser d'écrire les trois relations

$$E = 0$$
,  $E' = 0$ ,  $E'' = 0$ .

Si, en effet, on n'écrivait que les deux premières, on ne pourrait en déduire la troisième. Dans l'hyperespace à 6 dimensions lieu des points de coordonnées g, g', g'', h, h', h'', l'intersection des hypersurfaces E = 0 et E' = 0 se décompose en deux parties, pour l'une desquelles on a E'' = 0, tandis que pour l'autre on a

$$\lambda'g'' - \lambda''h + \alpha'' = \lambda''h' - \lambda g'' + \beta'' = \lambda h - \lambda'h' + \gamma'' = 0.$$

Le compte du nombre de paramètres, dont dépendent les systèmes exceptionnels et les autres, montre que, si l'on donne deux systèmes exceptionnels & et et et au l'on ait

$$\mathfrak{E}' = \rho \mathfrak{E} + \rho_1 \mathfrak{F}(\mathfrak{E}), \qquad \mathfrak{E}'' = \sigma \mathfrak{E} + \sigma_1 \mathfrak{F}(\mathfrak{E}),$$

c'est-à-dire tels que & et & puissent être déduits de ce système. Si le système & existe, les systèmes & et & seront dits associables. Étant donnés

deux systèmes exceptionnels, il existe, en général, un troisième système et et un seul qui soit associable à chacun d'eux.

5. Nous pouvons maintenant classer les divers systèmes de périodes. Cette discussion se fait très simplement par une méthode géométrique que nous ne pouvons pas exposer dans les limites de cette Note.

Il peut d'abord exister entre des périodes un seul système de relations singulières; il est alors nécessairement exceptionnel. C'est le cas le moins singulier, les périodes vérifiant seulement deux relations et pouvant donc dépendre de 4 paramètres.

Il peut ensuite exister une infinité simple de systèmes de relations singulières, parmi lesquelles trois systèmes sont exceptionnels. Ce cas peut être défini soit par la donnée d'un seul système non exceptionnel, soit par la donnée de deux systèmes exceptionnels qui devront être associables entre eux. Les périodes dépendent alors de 3 paramètres.

Il peut exister une infinité double de systèmes de relations singulières de la forme  $\rho \varepsilon + \rho' \varepsilon' + \rho'' \varepsilon''$  parmi lesquels une infinité simple de systèmes seront exceptionnels. Parmi ces systèmes exceptionnels, il en existera un associable à tous les autres. Ce cas peut être défini par la donnée de deux systèmes exceptionnels non associables. Les périodes dépendent alors de 2 paramètres.

Il peut exister une infinité triple de relations singulières. Ce cas peut être défini par la donnée de deux systèmes exceptionnels associables entre eux et d'un troisième système qui ne soit associable à aucun des autres; les périodes ne dépendent alors que d'un paramètre.

Enfin il existe un cas plus particulier encore, qui peut être défini par la donnée de 3 systèmes exceptionnels non associables entre eux. Les périodes ne dépendent alors d'aucun paramètre.

6. Par une transformation d'Hermite, un système de relations singulières se transforme en un autre système de même nature. Si la transformation est du premier ordre, les quantités I et J sont des invariants. Une telle transformation est échangeable avec l'opération f.

L'interprétation géométrique déjà connue (1) de la théorie de la transformation est très utile dans cette étude. Soit un point de l'hyperespace à 5 dimensions, de coordonnées homogènes  $x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6$ . Appelons pour simplifier le langage, droite une variété linéaire à deux dimensions de

<sup>(1)</sup> G. Humbert, Cours de 1909-1910 au Collège de France et G. Cotty, Thèse.

la forme

$$\mathfrak{P} = x_1 + x_4 g + x_5 h'' + x_6 h'_1, 
\mathfrak{P}' = x_2 + x_4 h''_1 + x_5 g' + x_6 h, 
\mathfrak{P}'' = x_3 + x_4 h' + x_5 h_1 + x^6 g''.$$

A une période correspond une droite du complexe  $h_1 = h$ ,  $h_1' = h'$ ,  $h_1'' = h''$ . Une transformation de fonction abélienne est une transformation homographique dans laquelle une droite du complexe précédent, que nous appellerons C, est transformée en une droite du même complexe. Dans les transformations d'Hermite, le complexe C est transformé en lui-même. Soit maintenant une autre transformation, et  $C_1$  le complexe qui est transformé en C par cette transformation. A une droite D commune à C et  $C_1$  correspond évidemment un système de périodes tel que les fonctions abéliennes correspondantes admettent la transformation considérée. Les relations singulières sont donc celles qui expriment que la droite D appartient au complexe  $C_1$ .

Le complexe C, peut être défini simplement par la transformation corrélative relative à ce complexe, qui est de la forme

$$u_i = \sum_{j=1}^{j=6} A_{ij} x_j$$
  $(i = 1, 2, ..., 6; A_{ij} = -A_{ji}),$ 

 $u_1, u_2, \ldots, u_6$  étant les coordonnées homogènes d'un plan. Il y a d'ailleurs coı̈ncidence entre ces notations et celles introduites plus haut, c'est-à-dire que, si l'on écrit qu'une droite se transforme en elle-même par la transformation considérée, c'est-à-dire appartient au complexe  $C_1$ , on trouve bien les relations (1).

Cette interprétation explique bien la distinction que nous avons faite entre le tableau |z| et le système z. Au tableau  $|\tau|$  correspond le complexe C. Donc aux différents tableaux  $|z| + s|\tau|$ , correspondent différents complexes  $C_1 + sC_2$ , et les relations singulières qui expriment qu'une droite D du complexe C appartient en outre au complexe  $C_1 + sC_2$ , doivent évidemment être indépendantes de s.

Grâce à l'interprétation précédente, on voit aisément que, dans une transformation définie par les 36 coefficients d'Hermite  $a_{i,j}$ , les coefficients  $A_{i,j}$  se transforment par la formule

(8) 
$$\mathbf{A}'_{i,j} = \sum_{h} \sum_{k} a_{h,i} a_{k,j} \mathbf{A}_{h,k}.$$

Dans la réduction des complexes, c'est-à-dire des tableaux  $|\mathfrak{T}|$ , par cette formule, la somme  $A_{4,4} + A_{2,5} + A_{3,6}$ , ou  $\alpha + \beta' + \gamma''$ , est un invariant. Grâce à l'existence de cet invariant, les invariants I et J peuvent être remplacés par les invariants plus simples  $(\alpha) + (\beta') + (\gamma'')$  et  $\delta$ .

Dans la réduction des systèmes  $\varepsilon$ , nous avons le droit d'ajouter au tableau  $|\varepsilon|$  un multiple quelconque du tableau  $|\tau|$ . Par cette opération, on ramène d'abord la somme  $\alpha + \beta' + \gamma''$  l'une des valeurs -1, o, 1, et l'on peut ensuite continuer la réduction comme dans le cas précédent.

Malgré la simplicité de la formule (8) et des invariants  $\alpha + \beta' + \gamma''$ ,  $(\alpha) + (\beta') + (\gamma'')$ , et  $\delta$ , nous n'avons pu encore obtenir la forme réduite des systèmes  $\varepsilon$ . Le seul résultat intéressant que nous puissions affirmer à ce sujet est qu'on peut, par l'emploi de la transformation (8), faire disparaître des relations singulières les termes du second degré, c'est-à-dire les termes en G, G', ..., G''.

CHIMIE ORGANIQUE. — Synthèses au moyen de l'amidure de sodium. Dérivés de la β-méthylclylcopentanone. Note de MM. A. HALLER et R. CORNUBERT.

Dans notre première Note concernant l'alcoylation des cyclopentanones (1), nous avons montré que la présence d'un radical hydrocarboné, fixé sur un des atomes de carbone situés en  $\alpha$  vis-à-vis du groupement cétonique, atténuait, dans une certaine mesure, la condensation de la pentanone sur elle-même quand on la traite par l'amidure de sodium et les iodures alcooliques. C'est ainsi que la pentanone  $\alpha$ -méthylée se prête facilement à la préparation des di-, tri- et tétra-alcoylpentanones.

Il n'en est pas de même de la β-méthylcyclopentanone.

DÉRIVÉS ALCOYLÉS DE LA β-MÉTHYLCYCLOPENTANONE.

Nous avons essayé la préparation de ces dérivés :

- 1º Par alcoylation directe de la β-méthylcyclopentanone;
- 2º Par alcoylation des β-méthyl-α-alcoylpentanones produites par la méthode de W. Dieckmann;
  - 3º Par condensation de la pentanone avec l'aldéhyde benzoïque et

<sup>(1)</sup> A. Haller et R. Cornubert, Comptes rendus, t. 158, p. 298.

réduction préalable des dérivés dibenzylidéniques en composés dibenzylés qu'on a méthylés ensuite.

Alcoylation de la  $\beta$ -méthylcyclopentanone inactive ( $^{\dagger}$ ):

Pentaméthylcyclopentanone

$$CH^{3}$$
  $(CH^{3})^{2}$   $CH - C$   $CO$   $(CH^{3})^{2}$ 

Cette méthylation a été réalisée en traitant la cétone (60°), sodée au moyen de l'amidure au sein de l'éther, par de l'iodure de méthyle. La réaction, qui se fait à froid, est accompagnée de la formation de produits de condensation qui représentent environ 55 pour 100 de la cétone employée. Le dérivé monosubstitué obtenu est méthylé une seconde fois, dans les mêmes conditions. Cette seconde opération donne encore lieu à la production d'une condensation de 8 pour 100 du corps primitif. Le liquide recueilli (éb. 155° à 160°), méthylé une troisième fois, puis une quatrième fois, réagit intégralement sans se condenser sur lui-même, de sorte qu'on obtient 4° d'un composé bouillant à 170°-173° à la pression ordinaire et dont la composition répond bien à celle d'une ααα'α' β-tétraméthylpentanone

L'allylation de la  $\beta$ -méthylcyclopentanone inactive est encore plus laborieuse que la méthylation. L'amidure de sodium et l'iodure d'allyle réagissent à froid, tous deux très vivement, mais il se forme des goudrons et des produits de condensation pour 90 pour 100. Ces faibles rendements nous ont conduits à nous adresser à une  $\beta$ -méthylcyclopentanone  $\alpha$ -méthylée, la présence d'un groupe alcoyle en  $\alpha$  étant une condition favorable pour effectuer, avec succès, la méthylation ultérieure des deux atomes de carbone voisins de la fonction cétonique.

<sup>(1)</sup> Nous tenons cette  $\beta$ -méthylcyclopentanone des « Farbensabriken vorm. Fr. Bayer, à Elberseld », auxquelles nous adressons nos meilleurs remerciments. Cette cétone possède les constantes suivantes : Éb. 142°-143° sous  $760^{\text{mm}}$ ;  $d_4^{20} = 0.9099$ ;  $n_5^{20} = 1.4327$ ; R. M. trouvée 27.98, calculée 27.80.

α3'-dimethylcyclopentanone active

Cette cétone a été préparée en partant de l'acide β-méthyladipique actif obtenu par oxydation de la pulégone.

Le β-méthyladipate d'éthyle a été cyclisé selon la méthode de Dieckmann mais en substituant au sodium son amidure. On obtient de la sorte un rendement de 71 à 74 pour 100 en éther β-méthylcyclopentanone-carbonate d'éthyle (¹).

La méthylation de l'éther cyclique, que l'un de nous a jadis effectué avec M. Marcel Desfontaine (2), a été réalisée à nouveau en suivant les prescriptions de Bouveault (3) pour la méthylation du cyclopentanonecarbonate d'éthyle.

La diméthylpentanone  $\alpha$ ,  $\beta'$  a enfin été obtenue en faisant bouillir l'éther cyclique diméthylé (55<sup>\$\varepsilon\$</sup>) avec de l'acide chlorhydrique concentré, pendant 10 heures. On peut représenter la succession des produits obtenus de la façon suivante:

<sup>(1)</sup> W. DIECKMANN, Ber. d. chem. Ges., t. XXVII, p. 102; Ann. Chem., t. CCCXVII, p. 78.

<sup>(2)</sup> A. HALLER et M. DESFONTAINE, Comptes rendus, t. 140, p. 1207.

<sup>(3)</sup> Bouveault, Bull. Soc. chim., 3e série, t. XXI, p. 1019.

<sup>(+)</sup> Nous admettons avec Dieckmann que la condensation se fait dans le sens

L'αβ'-diméthylcyclopentanone se présente sous la forme d'un liquide incolore, mobile, d'odeur agréable rappelant celle de la cyclopentanone non substituée.

Ses constantes physiques sont les suivantes : Eb.  $\frac{770^{np}}{corr.} = 152^{\circ}, 5$ ; Eb.  $\frac{14^{np}}{corr.} = 48^{\circ}$ ;  $d_4^{19} = 0.8914$ ;  $n_D^{19} = 1.4308$ ; R. M. trouvée = 32,50; calc. =32,41; P.R.  $\alpha = +56^{\circ}29'$ ;  $l = 50^{mm}$ ;  $l = 19^{\circ}$ ; d'où  $[\alpha]_D^{19} = +126^{\circ}43'$ .

MÉTHYLATION DE l'αβ'-DIMÉTHYLCYCLOPENTANONE: αα' β'-triméthylcyclopentanone.

— Une première méthylation effectuée sur 25<sup>g</sup> de la cétone dimétylée additionnée de 9<sup>g</sup> d'amidure, 200<sup>g</sup> d'éther anhydre et, après départ de l'ammoniaque, de 33<sup>g</sup> d'iodure de méthyle dilué dans l'éther, a fourni, au bout de 4 heures d'ébullition, un produit passant, après un traitement approprié, entre 152° à 159°. Soumis à un nouveau fractionnement, ce produit a fourni une portion distillant de 156° à 157° et dont la composition répond à la formule C<sup>g</sup> H'<sup>14</sup> O qui est celle de la triméthylpentanone

liquide incolore, mobile d'une odeur légèrement camphrée et qui possède les constantes suivantes: Eb.  $^{770^{\rm om}}_{\rm corr.} = 158^{\circ} \cdot 159^{\circ}$ ;  $d_{\star}^{19} = 0.8778$ ;  $n_{\rm b}^{19} = 1.4316$ ; R.M. trouvée = 37, 10; calc. = 37, 01. P.R.  $\alpha = +45^{\circ}31'$ ;  $l = 50^{\rm mm}$ ;  $t = 19^{\circ}$ ; d'où  $[\alpha]_{\rm b}^{19} = +103^{\circ}41'$ .

αβα'α'-tetramethylcyclopentanone

indiqué, bien qu'elle puisse aussi aboutir à un éther cyclique de la forme

Nous reviendrons, dans un Mémoire plus détaillé, sur la constitution des corps décrits dans cette Note.

La totalité du produit mis en œuvre dans l'opération précédente a été de nouveau traitée, au sein de l'éther, d'abord par de l'amidure de sodium, puis par de l'iodure de méthyle. Après que la réaction fut terminée on a chassé l'éther et rectifié l'huile restante. La partie passant à 163°-164° avait la composition correspondant à la formule C°H¹°O, qui est celle d'une tétraméthylcyclopentanone.

C'est un liquide incolore, mobile, d'odeur fortement camphrée et dont les constantes sont les suivantes : Éb.  $^{765^{\text{mm}}}_{\text{corr.}} = 165^{\text{o}}-166^{\text{o}}$ ;  $d_{4}^{19} = 0.8668$ ;  $n_{\text{p}}^{19} = 1.4321$ ; R. M. trouvée = 41.89; calc. = 41.61; P. R.  $\alpha = +30^{\circ}24'$ ;  $l = 50^{\text{mm}}$ ;  $t = 19^{\circ}$ ; d'où  $[\alpha]_{\text{p}}^{19} = +70^{\circ}8'$ .

## ααβα'α'-pentaméthylcyclopentanone

Une dernière méthylation, conduite dans les mêmes conditions, avec le produit qui précède, aboutit finalement à un composé C<sup>10</sup>H<sup>18</sup>O qui représente la pentaméthylcyclopentanone cherchée. Ce composé se présente sous la forme d'un liquide incolore, mobile, très volatil et d'une odeur prononcée de camphre.

Constantes: Éb.<sub>corr.</sub><sup>770\*\*\*</sup> = 170°-171°;  $d_4^{20}$  = 0,8619;  $n_0^{20}$  = 1,4335; R. M. trouvée = 46,38; calculée = 46,22. P. R.  $\alpha_D$  = +14°10′; l = 50\*\* = 20°; d'où [ $\alpha_D^{20}$  = +32°53′.

Tableau comparatif des constantes des méthylcyclopentanones actives.

		Ébull. 770 <sup>mm</sup> .		$d_4^{19}$ .		$n_4^{19}$ .		P. R. $[\alpha]_{n}^{19}$ .	
	Cétones.		Diff.		Diff.		Diff.		Diff.
3-m	éthylcyclopentanone	143°	n	0,9142	»	4334, ر	))	$+156.19^{'}$	
»	α' méthylée	152, 5	+9,5	0,8914	-0,0228	4308, د	-0,0026	+126.43	-29.36
<b>»</b>	αα' diméthylée	158,9	+6-7	0,8778	0,0136	1,4316	+0,0008	+103.41	-23.2
ລ	ααα' trimethylée	165°-166°	+7-8	0,8668	-o,orro	1,4321	+0,0005	+ 70.08	-33.33
n	ααα'α' tétraméthylée.	1700-1710	+5-6	0,8624	-0,0044	1,4329	+0,0008	+32.53	-37.15

Remarque. — Ce Tableau montre: 1° que le point d'ébullition augmente régulièrement avec le nombre des radicaux méthylés introduits; 2° qu'à part la β-méthylcyclopentanone il en est de même des indices de réfraction; 3° que les densités et les pouvoirs rotatoires spécifiques suivent au contraire une marche inverse.

Action de l'amidure de sodium sur la β-méthyl-ααα'α'-tétraméthylcyclopentanone. — 6<sup>g</sup> de cétone ont été traités par 3<sup>g</sup> d'amidure au sein du toluène. On a porté à l'ébullition pendant 7 heures puis, à chaud, on a ajouté de l'eau goutte à goutte. Il ne se produit aucune cristallisation par refroidissement. On sépare alors la couche toluénique, on épuise la solution aqueuse à l'éther, et l'on sèche le mélange éthérotoluénique sur du sulfate de soude. Après avoir chassé l'éther et le toluène par distillation on fractionne sous un vide de 14<sup>mm</sup> et l'on obtient 4<sup>g</sup> d'un produit qui passe de 150° à 152°.

Ce corps est visqueux et n'a pas cristallisé jusqu'à présent. L'analyse lui assigne la formule C'0H<sup>21</sup>ON, qui est celle de l'amide d'un acide tétraméthylcaproïque formé en vertu de la réaction :

Cette amide bout à  $152^{\circ}-153^{\circ}$  (corr.) sous  $14^{\text{mm}}$  et possède le pouvoir rotatoire  $[\alpha]_{D}^{20} = +46^{\circ}6'$  pour une solution de 1,1929 dans  $25^{\text{cm}^3}$  d'alcool à 95°.

Acide tétraméthylcaproïque. — Cet acide prend naissance en traitant l'amide par de l'acide sulfurique et du nitrite de sodium. C'est un liquide bouillant à 138°-141° sous 19<sup>mm</sup> et dont l'odeur rappelle celle de l'acide butyrique.

Son pouvoir rotatoire dans l'alcool  $\alpha_{\rm D} = 0^{\circ}35'$  pour p = 0.3789, v = 15,  $l = 50^{\rm mm}$ ,  $t = 17^{\circ}$ ; d'où  $[\alpha]_{\rm D}^{17} = +45^{\circ}54'$ .

ALLYLATION DE LA βα-DIMÉTHYLCYCLOPENTANONE ACTIVE. — Les trois atomes d'hydrogène théoriquement substituables par notre méthode ont pu être remplacés successivement par trois groupe allyle :

## 1. $\beta \alpha'$ -diméthyl- $\alpha$ -allylcyclopentanone

$$\begin{array}{c|c}
CH^3 & CH^2 - CH = CH^2 \\
CH^2 - CH & CH^3
\end{array}$$

L'allylation a été effectuée sur 25<sup>g</sup> de β-méthyl-α'-méthylcyclopentanone qui, après avoir été sodée au sein de l'éther par 9<sup>g</sup> d'amidure, a été traitée par 28<sup>g</sup> de bromure d'allyle. Parmi les fractions obtenues, celle qui passe à 84°-85° sous 14<sup>mm</sup> constitue la cétone cherchée. On en a isolé 13<sup>g</sup>.

Ce corps constitue un liquide mobile, incolore, à odeur très nette de menthone.

Constantes: Eb.  $^{13^{-6}}_{corr.} = 84^{\circ}-85^{\circ}$ ;  $d_{i}^{20} = 0.8968$ ,  $n_{D}^{20} = 1.4550$ ; d'où R. M. trouvée = 45.98, calc. = 45.82. P. R. spéc.  $[\alpha]_{D}^{20} = +71^{\circ}44'$  pour  $l = 50^{\text{mm}}$  et  $\alpha_{D} = +32^{\circ}10'$ .

# 2. \( \beta \alpha' - dim\) dim\) ethyl-\( \alpha - '-diallylcyclopentanone \)

La totalité du produit (24<sup>g</sup>) provenant de la première allylation a été de nouveau traitée en solution éthérée par 6<sup>g</sup>, 5 d'amidure, puis, après dégagement d'ammoniaque, par 20<sup>g</sup> de bromure d'allyle. La fraction principale 10<sup>g</sup>, obtenue après rectification (10<sup>g</sup>), avait la composition d'une diméthyldiallylcyclopentanone.

Liquide assez mobile, incolore, dont l'odeur est totalement différente de celle de son homologue inférieur. Elle se rapproche de celle des cyclohexanones polyallylées.

Constantes: Eb<sub>corr</sub><sup>15-2</sup> = 116°-119°;  $d_{4}^{20}$  = 0,8994,  $n_{D}^{20}$  = 1,4676; R. M. trouvée = 59,28; calc. = 59,23; P. R.  $[\alpha]_{D}^{*0}$  = +74°7′ pour l = 50<sup>mm</sup>;  $\alpha_{D}$  = +33° 20′.

# 3. βα'-diméthyl-ααα'-triallylcyclopentanone

$$CH^{3}$$
 $CH - C$ 
 $(CH^{2} - CH = CH^{2})^{2}$ 
 $CO$ 
 $CH^{2} - CCH^{3}$ 
 $CH^{2} - CH = CH^{2}$ .

Les 27 grammes de liquide de l'opération précédente ont été allylés une troisième fois dans les mêmes conditions. On a obtenu 16<sup>g</sup> d'un liquide distillant à 138°-139° et dont la composition répond à celle d'une penta-

none diméthylée triallylée. C'est un liquide très légèrement visqueux, incolore, dont l'odeur se rapproche du composé diallylé.

Constantes:  $\text{Eb}_{\text{corr}}^{15^{\text{min}}} = 140^{\text{o}} - 141^{\text{o}}; \ d_{4}^{20} = 0,9179; \ n_{D}^{20} = 1,4841; \ \text{R. M.}$  trouvée = 72,34; calc. = 72,65.

Cette cétone présentait à 20°, au tube de 50<sup>mm</sup>, une déviation de +33°35', soit  $\lceil \alpha \rceil_D^{20} = +73°11'$ .

Il y a lieu de remarquer que la réfraction moléculaire observée est inférieure à celle fournie par le calcul. C'est là un fait qu'on a également observé avec les allylcyclohexanones.

Comparaison des constantes des βα'-diméthylallylcyclopentanones.

	Eb. corr.		el	4	n	D .	P. R. sp.		
Cétor	ies.		Diff.		Diff.		Diff.		Diff.
βα'-diméthyl	cyclohexanone	48°	» o	·0,8914	<b>»</b>	1,4308	»	$+126.43^{'}$	» <sub>0</sub> ,
»	monoallylée.	84-85	+36-37	0,8968	+0,0054	1,4550	+0,0142	+ 71.44	-54.59
»	diallylée	116-119	+33	0,8994	+0,0026	1,4676	+0,0126	+ 74. 7	+ 2.23
. »	triallylée	140-141	+22	0,9179	+0.0185	1,4841	+0,0165	+ 73.11	- o.56

En ce qui concerne le point d'ébullition, on voit que l'introduction des différents groupes allyle ne provoque pas des accroissements réguliers d'un terme à l'autre, mais qu'il augmente d'autant moins que la substitution est plus avancée. La densité et l'indice de réfraction augmentent constamment; mais, pour la densité, la variation est considérable à la dernière allylation. Quant au pouvoir rotatoire, il est sensiblement constant après la première allylation.

Conclusions. — 1° La  $\beta$ -cyclométhylhexanone peut être alcoylée à satiété à côté du carbonyle, sans qu'il se forme de produits de condensation appréciables, à la condition qu'on introduise au préalable un groupe alcoyle (méthyle) en  $\alpha$  vis-à-vis de la fonction cétonique; 2° comme la tétraméthylcyclopentanone, la  $\beta$ -méthyle- $\alpha\alpha\alpha'\alpha'$ -tétraméthylcyclopentanone se transforme en une amide d'un acide caproïque tétraméthylé quand on la chauffe au sein du toluène avec de l'amidure de sodium.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur la diagnose des bases primaires, secondaires et tertiaires. Note de MM. Charles Moureu et Georges Mignonac.

Le mode de formation des cétisocétimines, ainsi que celui de leur dédoublement par hydrolyse (¹), nous avaient amenés à cette conclusion qu'il fallait choisir, pour représenter la constitution chimique de cette nouvelle classe de substances, entre deux formules très voisines, dont l'une comportait un azote secondaire et l'autre un azote tertiaire. La cétisocétimine dérivée de la phényléthylcétimine, par exemple, devait être représentée par l'un des deux schémas suivants :

Il s'agissait, en définitive, de savoir si l'azote de la molécule était ou non porteur d'hydrogène. Étant donnée la fragilité manifeste de la partie de la molécule qui comprend l'azote et son voisinage, nous ne pouvions songer à mettre en œuvre les réactifs usuels : acide azoteux, chlorures d'acides, etc. Nous allons montrer comment, par l'emploi du réactif de Grignard, on peut trancher la question.

Louis Meunier (²) a indiqué que l'iodure d'éthylmagnésium C²H⁵MgI réagit sur l'aniline C⁶H⁵NH² et sur la méthylaniline C⁶H⁵NHCH³ en substituant le résidu MgI à rat d'hydrogène, lequel, avec le groupe C²H⁵, forme le gaz éthane C²H⁶, et qu'au contraire la diméthylaniline C⁶H⁵N(CH³)², dans les mêmes conditions, ne donne lieu à aucun dégagement gazeux. Nous avons reconnu, en expérimentant sur un grand nombre de bases et en effectuant des mesures de gaz, qu'il y avait là le principe d'une excellente méthode pour reconnaître, dans les molécules azotées, si l'azote est, ou bien primaire ou secondaire (—NH² ou —NH), ou bien tertiaire (≡N). Voici ces expériences:

<sup>(1)</sup> Ch. Moureu et G. Mignonac, Sur une nouvelle classe de substances azotées: les cétisocétimines (Comptes rendus, t. 158, 1914, p. 1395).

<sup>(2)</sup> Action des combinaisons organo-magnésiennes mixtes sur les corps à fonctions azotées (Comptes rendus, t. 136, 1903, p. 758).

1. Mode opératoire. — Nos essais ont été exécutés avec le bromure d'éthylmagnésium  $C^2H^5MgBr$  (employé en excès) en solution éthérée, que nous traitions par les différentes bases. Nous opérions généralement sur une quantité de substance comprise entre  $\frac{1}{200}$  et  $\frac{1}{40}$  de molécule-gramme. Notre technique courante était très simple.

Un ballon de 100<sup>cm²</sup> contient, dissous dans 30<sup>cm²</sup> d'éther, une dose de bromure d'éthylmagnésium correspondant à 1<sup>g</sup> de métal (¹). Il porte, solidement fixé par un bon bouchon, un tube à brome par où l'on introduira la base dissoute dans trois fois son poids d'éther absolu (²), d'une part, et, d'autre part, un tube latéral soudé à un réfrigérant Vigreux vertical. Celui-ci se continue, à son sommet, par un tube abduçteur qui se rend sur la cuve à eau.

Le ballon étant plongé dans un bain-marie à niveau constant et à température constante (voisine de 43°), on attend, pour y introduire la base, que tout dégagement gazeux (provenant de la chasse d'air par la vapeur d'éther) ait cessé. Lorsque aucune bulle n'arrive plus sur la cuve à eau, on recouvre avec une éprouvette graduée remplie d'eau le tube de dégagement : l'appareil est prêt pour l'expérience.

On ouvre avec précaution le robinet du tube à brome : un peu de solution éthérée de la base tombe sur le réactif magnésien.

a. Lorsque la base est primaire ou secondaire, une vive réaction se déclare aussitôt, qui provoque un brusque dégagement gazeux. Lorsque, après agitation du ballon, le dégagement a cessé, on introduit une nouvelle dose de base : le même phénomène se reproduit. On poursuit l'opération jusqu'à ce que la totalité de la substance ait réagi; nous l'exécutons couramment en 5 ou 10 minutes. A la fin, pour que les dernières traces de gaz puissent se dégager et l'équilibre initial se rétablir, on laisse encore le ballon sur le bain-marie pendant un quart d'heure.

Avant de mesurer le volume du gaz récolté, on l'agite sur la cuve à eau dans l'éprouvette qui le contient. La vapeur d'éther qui a été entraînée se

<sup>(1)</sup> C'est la dose de métal que nous employions pour traiter \(\frac{1}{200}\) à \(\frac{1}{40}\) de moléculegramme de base. Dans deux cas (diphénylamine, auramine) nous avons opéré sur une quantité beaucoup plus importante de produit; le poids du magnésium fut alors augmenté en conséquence (ainsi que le volume d'éther).

<sup>(2)</sup> Lorsque le corps était insoluble ou trop peu soluble dans l'éther, nous l'employions sous forme de fine suspension dans ce véhicule (carbazol, hexaméthylènetétramine). Dans le cas de l'auramine, toutefois, nous l'avions mis en solution dans le benzène.

dissout, et l'on observe une contraction (généralement voisine de  $\frac{1}{15}$ ). On maintient ensuite pendant quelque temps l'éprouvette entièrement plongée dans l'eau; on note le volume, la pression et la température, et l'on calcule quel volume occuperait le gaz sec à 0° et sous  $760^{\text{mm}}$ .

- b. Dans le cas d'un azote tertiaire, le dégagement gazeux est le plus souvent nul ou très faible (quelques centimètres cubes pour \( \frac{1}{50} \) de moléculegramme traitée). Il arrive parfois que le réactif magnésien fixe énergiquement la base en donnant un composé d'addition solide (pyridine, spartéine); la chaleur dégagée provoque alors une violente ébullition de l'éther, qui peut chasser jusqu'à 30°m d'air hors de l'appareil; mais en aucun cas il n'y a production d'éthane.
- 2. Résultats. Les recherches ont porté sur 39 bases organiques (à 1 ou plusieurs atomes d'azote) que nous avons choisies dans des séries aussi différentes que possible. Pour chaque atome d'azote primaire ou secondaire, il s'est toujours dégagé, sensiblement, une molécule d'éthane. Les Tableaux ci-dessous résument nos expériences.

A. — Bases a 1 atome d'.	AZOTE.  Poids de la substance	Volume (en cent. (à 0° et so	cubes)						
Nom de la base.	(en grammes).	Recueilli.	Calculé.						
. Bases primaires.									
Propylamine $CH^3$ — $CH^2$ — $CH^2NH^2$ Butylamine $CH^3$ — $CH^2$ — $CH^2$ — $CH^2NH^2$ Isohexylamine $(CH^3)^2CH$ — $CH^2$ — $CH^2$ — $CH^2NH^2$ Cyclohexylamine $(CH^2)^3CHNH^2$ Benzylamine $C^6H^3$ Aniline $C^6H^3NH^2$ Paraanisidine $C^6H^4$ — $OCH^3(1)$ $NH^2(4)$ $\alpha$ -naphtylamine $C^{10}H^7NH^2$ . $\beta$ -naphtylamine $C^{10}H^7NH^2$ .	H <sup>2</sup> 1,10 2,96 3,12 1,86 2,46 2,86	471 462 245 705 625 461 479 452	455 448 244 669 653 448 448 448						
Bases secondaires.									
Diéthylamine $(C^2H^5)^2NH$ Pipéridine $(CH^2)^5NH$ $CH^2$ $CH - CH^3$ $CH^2$ $CH^2$ $CH^2$ $CH^2$ $CH^2$ $CH^2$ $CH^2$	1,70	470 474 240	448 448 224						

<sup>(1)</sup> Cette base nous a été aimablement offerte par M. Georges Tanret, qui l'a obtenue dernièrement, dans un remarquable travail, comme produit de dédoublement de la galégine.

	Poids de la substance	Volume (en cent. (à 0° et so	cubes)
Nom de la base.	(en grammes).	Recueilli.	Calculé.
Bases secondaires (sui	ţe).		
Méthylaniline C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> .NH CH <sup>3</sup>		46 <u>2</u> 2115	448 2240
Carbazol   NH	., 3,34	461	448
Phénylnaphtylcétimine C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> — C — C <sup>10</sup> H <sup>7</sup> NH	1,21	127	118
Nom de la base.	Poids de la substance (en grammes)	(en ce	me de gaz ecueilli ent. cubes) sous 760 <sup>mm</sup> ).
Bases tertiaires (1).			
Triethylamine (CH <sup>3</sup> – CH <sup>2</sup> ) <sup>3</sup> N( <sup>2</sup> )			37 cm <sup>3</sup>
Triisobutylamine $[(CH^3)^2 CH - CH^2]N$			0,0 15
Diméthylaniline C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> N (CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>			13
Diéthylaniline $C^6H^5N(C^2H^5)^2$	2,98		5
Pyridine (CH) <sup>5</sup> N			19
Picoline-α (CH) <sup>4</sup> C(CH <sup>3</sup> )N	1,86	•	4
Quinoléine $C^6H^4 < CH = CH \\ N = CH $			9
Isoquinoléine $C^6H^4$ $CH = CH$ $CH = N$	.,.,. 2,58		14
Des-méthylhémispartéilène			
$CH^{3} = CH CH^{2} CH^{2} CH^{2}$ $CH^{2} - CH^{2} CH^{2}$ $CH^{2} - CH^{2}$ $CH^{2} - CH^{2}$ $CH^{2} - CH^{2}$ $CH^{2} - CH^{2}$	1,15		5,5

<sup>(1)</sup> Les dégagements gazeux, qui, théoriquement, doivent être nuls, ont été trouvés, en fait, ou nuls ou très faibles [voir, à propos de ces légères erreurs, ce qui a été dit plus haut (*Mode opératoire*, b)]. (Au sujet de la triéthylamine et de l'hexylisoxazol, voir les deux notes suivantes.)

<sup>(2)</sup> Nous pensons que l'échantillon employé renfermait de petites quantités de diéthylamine.

Poids de la

Volume de gaz

recueilli

Nom de la base.	substance en grammes)		ent. cubes) sous 760 <sup>mm</sup> ).
Bases tertiaires (suite)	).		
Des-diméthylhémispartéilène			
C C C  CH CH CH CH CH CH <sup>2</sup> CH <sup>3</sup> - CH CH <sup>2</sup> CH <sup>2</sup> CH <sup>2</sup> CH <sup>2</sup> N(CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>	, 1,22		cm³ 11,4
CH CH CH Hexyl-5-isoxazol C <sup>6</sup> H <sup>13</sup> -C N	1,5		117 (¹)
B. — Bases a 2 atomes d'a	Poids de la substance	(en centir (à 0° et s	e de gaz nètres cubes) sous 760mm).
Nom de la base.	(en gr).		Calculé.
Les 2 atomes d'azote sont pr	rimaires.	-	
Métaphénylène-diamine C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> NH <sup>2</sup> (1) NH <sup>2</sup> (3)	. г,08	428	448 (2 <sup>mol</sup> )
Benzidine NH <sup>2</sup> C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> — C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> NH <sup>2</sup>		258	224 (2 <sup>mol</sup> )
ı atome d'azote est primaire et l'ai	utre secona	laire.	
Phénylhydrazine C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> NH — NH <sup>2</sup>	. 1,25	508	518 (2 <sup>mol</sup> )
ı atome d'azote est primaire et l'a	utre tertic	aire.	
Diphénylhydrazine non symétrique (C6H5)2N — NH2.	. 0,93	119	113 (1mol)
Benzylphénylhydrazine non symétrique (C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> )(C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> —CH <sup>2</sup> )N—NH <sup>2</sup>			

<sup>(</sup>¹) L'allure de la réaction est ici toute différente de celle qu'on observe dans les autres cas. Le dégagement gazeux n'est pas brusque, mais très lent; il s'est prolongé durant une heure et demie; c'est sans doute l'atome d'hydrogène du groupe CH voisin de l'azote qui est peu à peu attaqué. Le volume de gaz récolté n'est d'ailleurs que la moitié environ de celui qu'exigerait le déplacement d'un atome d'hydrogène.

Poids (en centimètres cubes)
de la (à 0° et sous 760mm).
substance
(en gr). Recueilli. Calculé.

Nom de la base.

Les 2 atomes d'azote sont secondaires.

Diphénylhydrazine symétrique C6H5NH — NHC6H5... 0,85 209 205(2mol)

1 atome d'azote est secondaire et l'autre tertiaire.

Les 2 atomes d'azote sont tertiaires (1).

Spartéine  $\begin{array}{c|cccc} C & C & C \\ \hline CH^2 & CH^2 & CH^2 & CH^2 \\ \hline CH^3 - CH & CH^2 & CH^2 & CH^2 \\ \end{array}$ 

4,6 20

3

Des-a-méthylspartéine

C. — Bases a 3 et a 4 atomes d'azote.

2 atomes d'azote sont tertiaires et 1 secondaire.

<sup>(1)</sup> Voir la note (1) de la page 1627, qui s'applique ici identiquement.

Nom de la base.

Poids (en centimètres cubes) de la substance (en gr). Recueilli. Calculé.

4 atomes d'azote tertiaires.

## Hexaméthylène-tétramine

3. Résumé et conclusions. — Les nombreux résultats qui précèdent, et qui ont été obtenus dans l'étude de bases appartenant aux types les plus divers (39 bases, 28 types), nous permettent de conclure que les bases primaires et les bases secondaires réagissent sur le bromure d'éthylmagnésium en dégageant une molécule d'éthane pour chaque fonction base primaire ou secondaire, tandis que les fonctions base tertiaire ne donnent lieu à aucun dégagement de ce gaz. La réaction permettra donc de distinguer, avec certitude, les fonctions base tertiaire des fonctions base primaire ou base secondaire.

Cette méthode est applicable non seulement aux bases monoazotées, mais aussi aux bases à plusieurs atomes d'azote, dont chacun se comporte comme s'il était seul. Elle se recommande par sa rapidité et par l'avantage qu'elle offre de n'exiger que peu de substance, celle-ci pouvant d'ailleurs être aisément récupérée dans la plupart des cas. Nous pensons que, par une mise au point convenable, elle pourrait devenir une véritable méthode de dosage. Telle qu'elle est, sa précision est comparable à celle des mesures cryoscopiques. Elle pourra donc rendre des services pour l'établissement des formules de constitution. A cet égard, l'exemple des deux diphénylhydrazines est fort net : le composé symétrique C°H<sup>5</sup>NH — NH C°H<sup>5</sup> donne 2 molécules d'éthane, tandis que l'isomère non symétrique (C°H<sup>5</sup>)<sup>2</sup>N — NH<sup>2</sup> n'en dégage qu'une seule.

Nous avons indiqué, dans notre précédente Note (loc. cit.), qu'on n'observe pas de dégagement d'éthane quand on traite les cétisocétimines par le bromure d'éthylmagnésium. Il n'y a donc pas d'hydrogène fixé à

l'azote de ces substances, et leur formule de constitution est bien celle que nous avons proposée (la formule II de la page 1624) (').

HYDROLOGIE. — Le fluor dans les eaux minérales.

Note de MM. Armand Gautier et Paul Clausmann.

Le fluor a déjà été entrevu dans plusieurs eaux minérales. Quelques auteurs, Ch. Sainte-Claire Deville, de Gouvenain, Bunsen et Fresenius, Wilm Ferreira da Silva, Souza Reis, Lepierre, etc., ont même essayé de le doser; mais aucun travail d'ensemble n'avait été tenté avant celui de M. P. Carles (1907), qui donna des dosages de fluor dans 93 eaux minérales. Sa méthode consistait à comparer à une gamme de gravures sur verre obtenues chacune avec un poids connu de gaz fluorhydrique, celles qui provenaient de l'action de SO'H² sur le précipité barytique formé dans les eaux minérales additionnées d'acétate de potasse, puis très lègèrement acidifiées (²). Nous avons déjà dit que cette méthode n'est ni générale ni fidèle (³).

Le principe de la nôtre consiste, on le sait, à entraîner dans un précipité de sulfate de baryte, ou quelquefois de phosphate ammoniaco-magnésien, le fluor en dissolution (4). Cette méthode permet de retrouver et de doser les moindres traces de cet élément (4).

Dans le présent Mémoire, nous indiquerons d'abord les quantités de

L'un des auteurs, Harold Hibbert, est revenu tout récemment sur la question (*Proc. of the Chem. Soc.*, t. XXVIII, 1912, p. 15). Il a trouvé que les amines grasses donnent lieu à des anomalies quand on opère dans les solvants précités, et que, même, dans certains cas, le dégagement gazeux était absolument nul.

<sup>(4)</sup> Ces essais étaient terminés lorsque nous eûmes connaissance d'un travail de John-Joseph Sudborough et Harold Hibbert sur le même sujet (Journ. of the Chem. Soc. of London: Transact., t. XCV, 1909, p. 477). D'après ces auteurs, on pourrait distinguer les amines primaires des amines secondaires en attaquant la base par l'iodure de méthylmagnésium préparé en solution, non pas dans l'oxyde d'éthyle, mais dans l'oxyde d'amyle ou le phénéthol: à froid, les amines primaires et les amines secondaires dégageraient 1<sup>mol</sup> de méthane, et, vers 125°, les amines primaires en dégageraient une seconde. Les expériences ont porté sur trois bases primaires (β-naphtylamine, p-toluidine, β-chloraniline), et six bases secondaires (phényl-α-naphtylamine, phényl-β-naphtylamine, β-β-dinaphtylamine, diphénylamine, éthylaniline, méthylaniline), appartenant toutes, comme on voit, à la même famille (anilines).

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, t. 144, p. 37.

<sup>(3)</sup> Comptes rendus, t. 154, p. 1471.

<sup>(\*)</sup> Comptes rendus, t. 154, p. 1469, 1670 et 1753.

fluor trouvées par nous dans les eaux minérales de types les plus divers, y compris les eaux de mer et dans quelques eaux volcaniques. Nous donnerons ensuite nos conclusions.

Toutes les eaux que nous avons examinées avaient été puisées directement par nous ou par des savants ou des personnes connues et sûres. Elles voudront bien accepter ici tous nos remercîments. Ces eaux ont été expédiées généralement en boutcilles de verre, quelquefois de gutta (¹).

Tous nos résultats sont rapportés au litre et exprimés en milligrammes de fluor. Nous donnons en chaque cas le poids du résidu fixe de l'eau, la nature de ses sels principaux et l'époque du puisement.

#### A. — EAUX CHLORURÉES SODIQUES.

- a. Eaux de mer:
- 1. Eau puisée en Méditerranée, à 2485<sup>m</sup> au droit du rocher de Monaco, le 11 décembre 1913, à 10<sup>m</sup> au-dessous de la surface de la mer (t=16°,2). Envoi de S. A. S. le Prince de Monaco (2).

  \*\*Fluor par litre: 0,300
- 2. Eau puisée en Méditerranée, à 14km du roc de Monaco, le 11 décembre 1913, à 1000m de profondeur (t=120,93). Même envoi.

Fluor par litre: 0,334

- 3. Eau puisée en Atlantique, dans la fosse de l'Hirondelle, entre les îles San Miquel et Terxeira, aux Açores, par 38°6′ Nord et 26°13′46″ Ouest (Gr.), sur fond volcanique sableux, à 3018<sup>m</sup> de profondeur. Envoi du Prince de Monaco.

  Fluor par litre: 0,240
- b. Eau de Balaruc (Hérault). Cette eau thermale sort tout au bord de l'étang salin de Thau, sans se mélanger à l'eau de mer  $(t=48^{\circ})$ . Résidu fixe, 105,16 par litre, dont 75,04 de NaCl; un peu de CuCl<sup>2</sup> et d'acide

<sup>(1)</sup> On a prétendu que le contact du verre faisait baisser le taux du fluor dissous. Cette affirmation nous semble mal fondée. Les mêmes eaux, ayant été conservées dans le verre ou la gutta-percha bien lavés, nous ont donné les mêmes quantités de fluor, à quelques centièmes de milligramme près. Ex.: Eau de Mont-Dore conservée 3 mois dans le verre: Fl = 0<sup>mg</sup>, 37 par litre. La même conservée en bouteille de gutta-percha: Fl = 0<sup>mg</sup>, 41. Cette faible différence est de l'ordre des erreurs possibles. Il faut, en tout cas, avoir le soin de rincer la bouteille avec HCl pur étendu pour enlever tout dépôt et saturer ensuite la liqueur de lavage qu'on réunit au reste de l'eau.

<sup>(2)</sup> Que le Prince de Monaco veuille bien accepter ici tous nos vifs remercîments pour le soin qu'il a pris, en diverses occasions, de faire recueillir pour nous, devant lui, et souvent à des profondeurs dépassant 4000m, les eaux de mer que nous avons étudiées soit dans ce Mémoire, soit dans les précédents. (A. G.).

borique. Eau prélevée le 25 novembre 1912 à la Source romaine par le mg Dr Guibert. Fluor par litre: 1,76

c. Eau de Bourbon l'Archambault (Allier) ( $t = 51^{\circ}$ ,4). Résidu fixe,  $3^{\circ}$ , 18, dont NaCl, 1°,77. Eau puisée en décembre 1912. Fluor par litre : 2,72 (1)

### B. - EAUX SULFATÉES CALCIQUES OU SULFATÉES SODIQUES.

Ce sont des eaux froides. Les sulfatées calciques sont souvent assez riches en fluor. On en dira plus loin la raison.

a. Eau de Martigny (Vosges). [Eau froide. Source du Parc. Résidu fixe, 25,20, dont SO'Ca, 15,59. Eau prélevée le 28 novembre 1912.

Fluor par litre: 2,58

b. Eau de Contrexéville (Vosges). Source du Pavillon (t=11°,5). Résidu fixe, 25,16, dont 15,56 de SO4Ca. Eau prélevée le 18 mai 1913.

Fluor par litre: 1,25

c. Eau d'Hunyadi-Janos (Hongrie). Prélevée dans une pharmacie de Paris (2). Eau sulfatée, sodique magnésienne ( $t = 7^{\circ}$  à 13°). Résidu fixe par litre, 475,8, dont sulfate sodique, 225,50, et sulfate magnésien, 225,35.

Fluor par litre: 1,04

### C. - EAUX CHLOROSULFATÉRS.

- a. EAUX DE LUXEUIL (Haute-Saône). Eaux thermales contenant de os, 3 à 15, 17 de sels dissous, principalement de sel marin et de sulfate sodique.
  - 1. Source du Grand Bain (t = 52°). Eau puisée le 1er août 1911.

Fluor par litre: 2,38

Le 16 novembre 1911, il se produit dans la région une forte secousse sismique; on trouve dans la même eau recueillie le 5 décembre 1911.

Fluor par litre: 4,38

La même le 4 novembre 1912.

Fluor par litre: 2,96

On voit ici le fluor passer par un maximum après la secousse pour revenir presque à son taux primitif un an après.

<sup>(1)</sup> M. de Gouvenain, en 1893, avait, par la gravure sur verre, trouvé dans cette eau, fluor par litre: 2<sup>mg</sup>,68 (voir Comptes rendus, t. 76, p. 1063). Cette coïncidence paraît assez intéressante.

<sup>(2)</sup> La seule qui n'ait pas été prélevée directement par nous, ou par nos soins, à la source même.

- 2. Eau de la source des Dames (t=43°,7) puisée en décembre 1911, mg après la secousse sismique du 16 novembre. Fluor par litre: 5,30 On reviendra sur ces constatations.
- b. Eau de Saint-Gervais. Le Fayer ( $t = 38^{\circ}, 5$ ). Source Goutard. Résidu fixe, 45,89 par litre. Sels principaux: NaCl, 15,70; SO<sup>4</sup>Na<sup>2</sup>, 15,7. Eau puisée le 31 octobre 1912.

  Fluor par litre: 1,30
- c. Korbous (Tunisie). Source Ain-Kebira (t=57°,7). Résidu sec, 115,66. Principaux sels: NaCl, 85,83; SO'Ca, 25,26. Envoi de M. le D'Gohert.

  Fluor par litre: 2,53
- d. Bagnoles-de-l'Orne (Orne). Résidu fixe, os, 23 à os, 89. Grande Source (t = 27°). Principaux sels : SO<sup>4</sup>Na, os, 24; NaCl, os, or à os, 05. Prélèvement du au Dr Joly, 13 décembre 1912. Fluor par litre : 0,98

#### D. — EAUX CHLOROCARBONATÉES.

- a. SAINT-NECTAIRE (Puy-de-Dôme). Source du Parc (t = 21°,3). Résidu fixe, 55,66, dont NaCl, 25,59; CO<sup>3</sup>Na<sup>2</sup>, 15,91. Prélèvement du 24 janvier 1913.

  Fluor par litre: 0,79
  - b. EAUX DE ROYAT (Puy-de-Dôme):
- 1. Source Saint-Mart ( $t=29^{\circ},5$ ). Résidu fixe, 35,70, dont Na Cl, 15,59; CO<sup>3</sup>Ca, 05,62. Prélèvement du 4 mai 1914. Fluor par litre: 4,62
- 2. Source César ( $t=28^{\circ},5$ ). Résidu fixe, 15,97, dont NaCl, 05,65; CaCO3, 05,45. Prélèvement du 4 mai 1914. Fluor par litre: 2,30
- 3. Source de la Commune (ou Eugénie) (t = 34°, 2). Résidu fixe, 4°, dont Na Cl, 1°, 67; CO³ Ca, 0°, 78. Prélèvement du 4 mai 1914. Fluor par litre: 0,68
- 4. Source Saint-Victor (t=20°, 3). Résidu fixe, 3°, 95, dont Na Cl, 1°, 64; CO<sup>3</sup> Ca, 0°, 70 par litre. Prélèvement le même jour. Fluor par litre: 1,43
- c. Chatel-Guyon (Puy-de-Dôme). Source Gubler ( $t=27^{\circ}$  à 33°). Résidu fixe, 65,56, dont NaCl, 15,63; MgCl², 15,56; CO³K², 05,18; CO³Ca, 15,51. Prélèvement du 28 octobre 1912. Fluor par litre: 1,10

### E. — EAUX CARBONATEES SULFATEES.

Néris (Allier).  $(t=50^{\circ} \text{ à } 52^{\circ})$ . Résidu fixe, 15, 12. Principaux sels :  $SO^3Na^2$ , 05, 36;  $CO^3Na^2$ , 05, 31; NaCl, 05, 18. Eau prélevée le 10 décembre 1912. Fluor par litre : 1,06

#### F. — EAUX CHLOROCARBONATÉES SILICATÉES.

- a. PLOMBIÈRES (Vosges). Source des Dames (t=52°,5). Résidu fixe, 05,27. Principaux sels: NaCl, 05,009; CO<sup>3</sup> Na<sup>2</sup>, 05,011; silicate Na, mg 05,057. Eau puisée en février 1913. Fluor par litre: 1,82
- b. EAUX DE GEREZ (Nord du Portugal). Deux sources sortent des terrains granitiques. Eaux très légèrement bicarbonatées, sodiques, silicatées et fluorées. Envoi du Professeur Lepierre.

Source Bica: Fluor par litre: 2,30

Source Forte: » 2,50

c. EAUX DU MONT-DORE (Puy-de-Dôme):

Source César (t=43°). Résidu fixe, 15,38. Principaux sels: NaCl, 05,34; CO<sup>3</sup>Na<sup>2</sup>, 05,37; CO<sup>3</sup>Ca, 05,20; SiO<sup>2</sup>, 05,18. Eau puisée le 12 novembre 1912.

Fluor par litre: 0,53

Source Madeleine ( $t=45^{\circ}$ ). Résidu fixe, 15,47. Principaux sels: NaCl, 05,37; CO<sup>3</sup>Na<sup>2</sup>, 05,40; SO<sup>4</sup>Ca, 05,21; SiO<sup>2</sup>, 05,17. Eau puisée le 15 avril 1913. Fluor par litre: 0,37

### G. — Eau chlorocarbonatée boriquée.

EAU DU PARC D'OSTENDE ( $t=22^{\circ}$ ). Résidu fixe, 25,76. Principaux sels : Na Cl, 15,30; CO3 Na², 05,81; Borate de sodium (Bo4 Na² O7, 2 H² O), 05,088. Fluor par litre: 0,30

### H. — EAUX CHLOROARSENICALES.

- a. Eaux de La Bourboule (Puy-de-Dôme):
- 1. Source Choussy (t=56°). Résidu fixe, 5°, 03 par litre. Principaux sels: NaCl, 3°, 16; Arséniate de sodium, 0°, 015. Eau prélevée le 15 novembre 1912 par le Dr Cany.

  Fluor par litre: 2,0
- 2. Source Perrière (t=53°,4). Résidu fixe, 5°,00, dont Na Cl, 3°,15; Arséniate de Na, 0°,015. Fluor par litre: 1,63

### I. — EAUX ALCALINES SODIQUES.

- a. EAUX DE-VICHY (Allier):
- 1. Source de l'Hôpital  $(t=34^{\circ})$ . Résidu fixe par litre,  $5^{\circ}$ , 18, dont  $CO^{3}Na^{2}$ ,  $3^{\circ}$ ,  $5^{\circ}$ . Eau prélevée le 29 novembre 1911. Fluor par litre : 6,32

2. Source Grande Grille ( $t = 41^{\circ}, 8$ ). Résidu fixe par litre,  $5^{\circ}, 01$ , dont mg CO<sup>3</sup>Na<sup>2</sup>,  $3^{\circ}, 52$ . Eau prélevée le 29 novembre 1911. Fluor par litre : 4,35

Autres dosages de la même eau.

Fluor par litre: 4,12 et 4,34

3. Source des Célestins (Eau froide,  $t = 13^{\circ}, 8$  à  $16^{\circ}, 4$ ). Résidu fixe,  $4^{\circ}, 86$  par litre, dont  $3^{\circ}, 20$  CO<sup>2</sup>Na<sup>3</sup>. Puisée le même jour que les précédentes.

Fluor par litre: 4,65

- b. EAUX DE VALS (Ardèche): Eaux froides.
- 1. Source Saint-Jean. Résidu fixe, par litre 25,15, dont : bicarbonate sodique, 15,48; bicarbonate de chaux, 05,12; bicarbonate de lithine, 05,31. Puisée fin novembre 1911. Fluor par litre : 1,46
- 2. Source Précieuse (t = 13°). Résidu fixe, 6°, 34, dont CO<sup>3</sup>Na, 3°, 74
  par litre.

  Fluor par litre: 1,64

### J. — EAUX BICARBONATÉES CALCIQUES.

EAUX D'ÉVIAN (Haute-Savoie):

Source Cachat (t = 10° à 12°). Résidu fixe par litre, 05,32, dont CO<sup>3</sup>Ca, 05,19. Eau recueillie le 10 novembre 1912. Fluor par litre: 0,185

Source Ducs-de-Savoie (t=12°,1). Résidu fixe, 05,42, dont CO³Ca, 05,32. Recueillie le 15 juillet 1912. Fluor par litre: 0,154

#### K. - EAUX SULFUREUSES.

- a. EAUX DE LUCHON (Haute-Garonne):
- 1. Source  $Pr\acute{e}$  nº 1 ( $t=62^{\circ}$ ). Matières fixes par litre, os, 33, dont Na<sup>2</sup>S, os, 075. Eau recueillie le 11 février 1913. Fluor par litre: 1,85
- 2. Source Reine (t=58°). Matières fixes, os, 30 par litre, dont Na<sup>2</sup>S, os, o54. Eau recueillie le 11 février 1913. Fluor par litre: 0,88
- b. EAUX-BONNES (Basses-Pyrénées): Source Vieille (t=32°,5). Résidu fixe, 05,599; Na<sup>2</sup>S, 05,022; NaHS, 05,015; NaCl, 05,26. Eau recueillie en février 1913.

  Fluor par litre: 0,51
  - c. EAUX DE CAUTERETS (Hautes-Pyrénées):
- 1. Source César (t=46°,8). Résidu fixe par litre, 0°,25; Na<sup>2</sup>S, 0°,024. Eau recueillie le 17 janvier 1913. Fluor par litre: 1,45
- 2. Source La Raillère (t = 38°,6). Résidu fixe par litre, 05,32, dont Na<sup>2</sup>S, 05,020. Eau prélevée le 17 janvier 1913. Fluor par litre: 1,01
- 3. Source des OEufs ( $t = 53^{\circ}$ , 8). Résidu fixe, 05, 25; Na<sup>2</sup>S, 05, 019. Eau prélevée le 17 janvier 1913. Fluor par litre : 0, 64

On remarquera que dans ces eaux sulfureuses (Luchon, Pré, Cauterets, etc.), le fluorure de sodium forme plus du centième  $(\frac{1}{89}$  et  $\frac{1}{89}$ ) du poids du résidu fixe.

### L. — EAUX SULFHYDRIQUÉES.

- a. AIX-LES-BAINS (Savoie). Source d'Alun ( $t=47^{\circ}$ ). Résidu fixe, og, 45; mg H<sup>2</sup>S, og, 0037. Eau prélevée le 28 octobre 1912. Fluor par litre: 1,22
- b. Eau de Celorico da Beira (15°). Eau sortant du terrain primitif (Région du centre du Portugal). Matières fixes, 05,35, dont Na HS, 05,0054. Envoi du Professeur Lepierre, novembre 1913. Fluor par litre: 4,47

Dans cette eau, le fluorure de sodium forme la 39e partie du résidu fixe.

c. Eau du parc Sainte-Marie de Nancy  $(t=35^{\circ},6)$ . Eau d'un puits de sonde; l'eau jaillit de  $800^{\rm m}$  de profondeur. Résidu fixe, 15,34 par litre, dont NaCl, 05,87, et  $\rm H^2S$ , 0<sup>cm3</sup>,55 ou 0<sup>mg</sup>,84. Eau prélevée par M. Moureu le 6 juillet 1910. Fluor par litre : 0,82

### M. - EAUX VOLCANIQUES.

Il était intéressant de savoir si les eaux qui sortent notoirement et directement des sols volcaniques contiennent plus particulièrement du fluor. On sait que l'un de nous a constaté la présence de ce corps dans les vapeurs des volcans.

Les eaux d'Agnano sortent non loin de Naples avec une abondance extrême (plus de 800 000 litres par 24 heures) du cratère d'un ancien volcan éteint d'où sourdent de nombreuses sources thermales, chacune de composition différente quoique réunies en un faible espace presque circulaire de 500<sup>m</sup> environ de rayon. M. le Prof. V. Gauthier, de Naples, a bien voulu prélever pour nous trois échantillons de ces eaux le 20 décembre 1912. Nous avons examiné aussi, toujours au point de vue du fluor, une eau que nous avons artificiellement séparée en condensant dans un serpentin en plomb, refroidi extérieurement, les vapeurs brûlantes qui, dans la région volcanique de Larderello (Italie), amènent au jour l'acide borique qu'on y exploite.

#### a. Eaux volcaniques d'Agnano:

1. Eau chlorurée sodique sulfhydriquée (t=48°). Résidu fixe, 105, 213, dont NaCl, 65, 63; H<sup>2</sup>S, 05, 0129. Débit par jour, 28000 litres.

Fluor par litre: 0,20

- 2. Eau d'Agnano sulfureuse carbonatée calcique (t = 84°, 5). Résidu mg sec, 56, 17. Débit par jour, 52358 litres. Fluor par litre: 1,53
- 3. Eau d'Agnano sulfatée sodique (t=70°,5). Résidu sec, 75,74. Débit par jour, 117264 litres. Fluor par litre: 2,50
- b. EAU DES SUFFIONI DE LARDERELLO. Cette eau de condensation des suffioni à acide borique de la province de Pise, sort à l'état de vapeur par des trous de sonde pratiqués sur le territoire de Larderello; elle vient d'une profondeur de 140<sup>m</sup> à 160<sup>m</sup> et s'échappe sous la pression de 3<sup>atm</sup>. Elle est accompagnée de divers gaz et d'acide borique (¹). Elle contient, par litre: SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>, og,0042; H<sup>2</sup>S, og,1514; NH<sup>3</sup>, og,10; Bo<sup>3</sup>H<sup>3</sup>, og,23; gaz divers, 3645<sup>cm3</sup>, 2 (S. Castellani).

Dans cette eau de condensation recueillie par nous le 15 juin 1913, nous avons trouvé :

Fluor par litre: 3,72

#### CONCLUSIONS.

Les déterminations précédentes nous conduisent aux remarques suivantes :

- 1. Le fluor existe dans toutes les eaux minérales, froides ou chaudes, à des doses variant d'une fraction de milligramme jusqu'à plus de  $6^{mg}$  par litre (*Eau d'Évian*,  $F = 0^{mg}$ , 15, répondant à  $0^{mg}$ , 33 de FNa; *Eau de Vichy*, *Hôpital*,  $F = 6^{mg}$ , 32, répondant à FNa = 14<sup>mg</sup> par litre).
- 2. D'une facon absolue, les eaux les plus riches sont celles d'origine éruptive (2), telles que Vichy, Celorico, Royat Saint-Mart, Larderello, etc., les

<sup>(1)</sup> D'après M. S. Castellani, qui a bien voulu me fournir sur place ces renseignements, ces vapeurs d'eau boriquée sortant des profondeurs sous forte pression ont la composition suivante pour 1000vol:

Vapeur d'eau	973,960
$CO^2$	23,5946
0	0,0652
H	0,5643
CH <sup>4</sup>	0,4707
NH <sup>3</sup>	0,3133
$H^2S$	0,7357
Résidu gazeux (N, Ar, etc.),	0,2960
	1000,0000

<sup>(2)</sup> Voir, sur la caractéristique de ces eaux, Comptes rendus, t. 150, p. 436.

eaux bicarbonatées sodiques ayant d'ailleurs la prééminence en quantité de fluor par litre.

- 3. Les eaux de sources froides d'origine superficielle, surtout les sulfatées calciques, peuvent contenir au delà de 2 milligrammes de fluor. Cette constatation s'explique facilement : nous établirons que le gypse contient toujours du fluorure de calcium qui s'est déposé avec lui. Un litre d'eau ordinaire peut dissoudre jusqu'à 40<sup>mg</sup> de fluorure de calcium.
- 4. Dans les eaux minérales de même famille, la proportion du fluor ne paraît pas liée à la température et augmenter avec elle. Exemples :

-		t.	F (par litre).
EAUX DE VICHY (Carbonatée sodique)	Hőpital Grande-Grille Célestins	410,8	6,32 4,35 5,65
EAUX DE ROYAT (Chlorurée carbonatée)	Saint-Mart	28°,5	4,62 2,30 0,68

Si l'on compare les eaux de nature différente, on constate entre le fluor et les températures la même discordance.

- 5. Dans les eaux, de même origine, thermales ou non, la quantité de fluor, sans être proportionnelle à la salinité, varie généralement comme elle. Exemples:
  - a. Eaux alcalines bicarbonatées:

		Résidu fixe.	Fluor par litre.
Vichy	Hôpital	5,18 5,01 4,86	$6, \overset{\mathbf{m_{5}}}{3}2$ $4, 35$ $4, 65$
·	Précieuse	6,34 2,15	1,64 1,46
b. Eaux sulfureuses	: <b>:</b>		•
Luchon	. <i>Pré</i> , nº 1		ı,85
. (	César	0,25	1,45
CAUTERETS.	La Raillère	0,22 0,19	1,01
(	César	0,19	0,64

Il peut y avoir des exceptions: dans les eaux de Royat, le fluor n'augmente pas avec la salinité.

- 6. Les eaux sulfureuses ou sulfhydriquées sont celles qui donnent la plus grande proportion de fluor par rapport à leur résidu salin. Ainsi dans les eaux de Celorico, le fluorure de sodium forme la 39<sup>e</sup> partie de ce résidu; dans celles de Cauterets, la 86<sup>e</sup>.
- 7. Comme il arrive pour la composition chimique générale, un même groupe hydro-minéral peut fournir, quoique en une même station, des eaux très différemment fluorées. Exemples: Luchon, Pré, fluor 1<sup>mg</sup>, 85; Luchon, Reine, fluor 0<sup>mg</sup>, 88 Cauterets, César, fluor 1<sup>mg</sup>, 45; Cauterets, Les OEufs, fluor 0<sup>mg</sup>, 64 La Bourboule, Chaussy, fluor 2<sup>mg</sup>; La Bourboule, Perrière, fluor 1<sup>mg</sup>, 63 Royat, Saint-Mart, fluor 4<sup>mg</sup>, 62; Royat, César, fluor 2<sup>mg</sup>, 30; Royat, Eugénie, fluor 0<sup>mg</sup>, 68. Ces dernières eaux nous montrent qu'il n'y a pas de proportionnalité entre le fluor et les autres constituants salins des eaux.
- 8. Dans les eaux de mer, le fluor varie très peu avec les stations et les profondeurs (voir plus haut, p. 1632). Il oscille autour de o<sup>mg</sup>,30 par litre.
- 9. Les séismes peuvent avoir une influence immédiate et très notable sur la teneur en fluor des eaux thermales. On a donné plus haut (voir p. 1633) l'exemple de celles de Luxeuil qui, de 2<sup>mg</sup>,38 de fluor qu'elles contenaient par litre avant le séisme du 16 novembre 1911, ont passé à 4<sup>mg</sup>,38 très peu de temps après pour revenir au bout d'un an presque à leur teneur initiale en fluor.

Cette observation explique peut-être que, pour une même station thermale, le fluor diffère notablement dans les diverses sources, les obstructions ou élargissements des fentes ou failles souterraines pouvant, selon les points, soit s'opposer à son arrivée, soit la faciliter, suivant les tassements ou dislocations produits dans les couches des terrains les plus profonds. Cette remarque s'applique du reste aux autres éléments salins des eaux qui peuvent aussi varier, et quelquefois très sensiblement, après les séismes.

ÉLECTRICITÉ. — Sur l'analyse harmonique des courants alternatifs par la résonance. Note (') de M. André Blondel.

Je me propose d'indiquer dans ce qui suit, des conditions nouvelles à réaliser pour tirer de la méthode de Pupin (2) tout le parti possible.

<sup>(1)</sup> Reçue dans la séance du 2 juin 1914.

<sup>(2)</sup> Pupin, Amer. Journ. of Science, t. XLVIII, 1894, p. 379 et 473.

Séparation des harmoniques. — Il convient de remarquer que la méthode de Pupin laisse théoriquement subsister les différents harmoniques, mais en les affectant de coefficients de réduction variable; de sorte que, si l'on appelle, par exemple,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ , etc. des coefficients applicables aux harmoniques de même indice, on aura, quand on produit la résonance sur les harmoniques 1, 2, 3, etc., une série d'équations de la forme

(A) 
$$\begin{cases} J_1^2 = a_1 I_1^2 + a_2 I_2^2 + a_3 I_3^2 + \dots, \\ J_2^2 = a_1' I_1^2 + a_2' I_2^2 + a_3' I_3^2 + \dots, \\ J_3^2 = a_1' I_1^2 + a_2' I_2^2 + \dots, \\ \dots & \dots & \dots \end{cases}$$

en appelant I<sub>1</sub>, I<sub>2</sub>, I<sub>3</sub>, etc. les amplitudes des différents harmoniques et J<sub>4</sub>, J<sub>2</sub>, J<sub>3</sub>, etc. les lectures qu'on fait sur l'ampèremètre au moment de la résonance de chacun d'eux. Les coefficients d'affaiblissement pouvant être calculés quand on connaît les constantes du circuit, on a une série d'équations linéaires par rapport aux carrés des amplitudes. Le premier harmonique étant, en général, très prépondérant, continue à figurer d'une manière sensible dans toutes ces équations, même si son coefficient d'affaiblissement est rendu très petit ('); mais on doit se proposer de rendre négligeables tous les divers termes autres que celui de l'harmonique cherché. Ce résultat est obtenu si l'on réalise une grande acuité de résonance, c'est-àdire si la variation de l'amplitude de l'harmonique est très rapide aux environs du maximum. Cette acuité est surtout nécessaire pour séparer les harmoniques de rang élevé, tels que les harmoniques 21, 23, 25, etc. (2).

Acuité de résonance. — Pour évaluer cette acuité et les conditions qui la font varier, considérons un circuit alimenté par une force électromotrice efficace  $E_x$  de rang x et comprenant en série avec l'ampèremètre, une résistance R, une inductance L, une capacité C. Supposons qu'on fasse

<sup>(1)</sup> Différentes combinaisons de self-induction, d'induction mutuelle et de capacité ont été proposées récemment par M. Carbenay (Bulletin de l'Association amicale de l'École supérieure d'Électricité, 1914) pour annuler le courant de l'harmonique fondamental; cette solution ingénieuse entraîne malheureusement des complications par suite des valeurs importantes à donner à la self et aux capacités compensatrices, et augmente la résistance en circuit.

<sup>(2)</sup> Nous supposons que la force électromotrice est alternative et ne contient par conséquent pas de fermes pairs; l'acuité de résonance devrait être encore plus serrée si la force électromotrice contient des termes pairs. Si les galvanomètres sont gradués proportionnellement à I, et non à I<sup>2</sup>, la résonance paraîtra plus serrée que ci-dessous.

varier L ou C, ou tous deux de façon à réaliser la résonance à volonté; appelons  $\omega$  la vitesse de pulsation, n le rang de l'harmonique,  $\Omega$  la vitesse de pulsation de l'harmonique fondamental,  $n\Omega$  la vitesse de pulsation correspondant à l'harmonique n; posons pour la vitesse de pulsation variable  $\omega = x\Omega$ . Quand on fait varier le réglage aux environs de la résonance, x varie au voisinage de la valeur n. L'amplitude du courant à la vitesse de pulsation  $x\Omega$  est donnée par la formule

$$I_x = \frac{E_x}{\sqrt{R^2 + \left(x\Omega L - \frac{I}{x\Omega C}\right)^2}}$$
 pour  $x = n$ ,  $I_n = \frac{E_n}{R}$ .

En remarquant qu'à la résonance  $n^2\Omega^2$ L C=1, on peut écrire l'expression de  $\frac{I_x}{I_n}$  pour  $E_x=E_n$  au voisinage de x=n sous l'une des deux formes suivantes (1) ou (2), utilisables respectivement suivant qu'on mettra en circuit une self constante ou une capacité constante:

(1) 
$$\frac{\mathbf{I}_n''}{\mathbf{I}_n''} = \frac{\mathbf{I}}{\sqrt{\mathbf{I} + \frac{n^2 \Omega^2 L^2}{R^2} \left(\frac{x}{n} - \frac{n}{x}\right)^2}};$$

(2) 
$$\frac{I_n''}{I_n''} = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{1}{n^2 \Omega^2 C^2 R^2} \left(\frac{x}{n} - \frac{n}{x}\right)^2}}.$$

Dès qu'on s'éloigne de la résonance, assez pour réduire ces rapports (1) et (2) à  $\frac{1}{4}$ , par exemple, le second terme sous le radical doit être égal au moins à 15, et l'on peut, sans erreur excessive, négliger l'unité devant ce terme. On a alors les équations approchées en valeurs absolues:

(3) 
$$\frac{I_x}{I_n} \approx \frac{R}{n\Omega L\left(\frac{x}{n} - \frac{n}{x}\right)} \approx \frac{R}{2\Omega L(x-n)} \quad \text{pour} \quad \frac{n-x}{n} < 0,20;$$

(4) 
$$\frac{I_x}{I_n} \sim \frac{R n \Omega C}{\frac{x}{n} - \frac{n}{x}} \sim \frac{R \Omega C n^2}{2(x - n)} \quad \text{pour} \quad \frac{n - x}{n} < 0, 20.$$

Si l'on garde la self-induction constante, le rapport (3) varie sensiblement en raison inverse de x-n si R est constant; si l'on porte en abscisses les valeurs de x et en ordonnées les valeurs des amplitudes et qu'on cherche les abscisses correspondantes pour lesquelles ce rapport est réduit par exemple à 2 pour 100 de sa valeur (ce qui suffit pour le rendre négligeable), la lar-

geur comprise entre ces deux points est sensiblement constante, indépendante du rang n. Si l'on veut, par exemple que, pour une variation x-n=2  $I_x=0,02$   $I_n$ , il faudra que  $\Omega$  L=12,5 R, ce qui fixe les rapports à adopter pour  $\frac{L}{R}$ ; ainsi, si là fréquence fondamentale est de  $20,\Omega=125,7$  et par suite  $\frac{L}{R}=\frac{1}{10}$ . Une fois cette condition réalisée, on est sûr de parfaitement séparer tous les harmoniques; puisque, quand on amènera l'un d'eux à la résonance, l'amplitude du plus voisin sera amplifiée 50 fois au moins; si l'on veut augmenter L, l'acuité sera encore meilleure.

Ce résultat est obtenu en maintenant la self-induction constante, par exemple 5 henrys, et en faisant varier uniquement la capacité de 10 à 0 \mu F; ce qui peut être facilement obtenu au moyen d'une capacité de 10 \mu F divisée en trois ou quatre décades, terminée au besoin par une capacité variable.

Dans le cas de l'équation (4), c'est-à-dire si l'on adopte une capacité fixe, et si l'on règle la self-induction (suivant le procédé universellement adopté), les conditions sont beaucoup moins bonnes, puisque le dernier terme contient en facteur au numérateur le carré du rang de l'harmonique; il en résulte que la largeur de la courbe est plus étalée. Si l'on part d'une capacité telle qu'il y ait résonance sur l'harmonique fondamental  $\Omega C = \frac{1}{\Omega L}$ , le réglage se fait en diminuant la self-induction et la largeur de base de la courbe de résonance croît proportionnellement à  $n^2$ .

Une troisième méthode consisterait à faire varier proportionnellement L et C de façon à maintenir constant le rapport  $\frac{L}{C}$ , comme le fait Fleming dans son ondemètre de télégraphie sans fil; les relations (3) et (4) sont alors à remplacer par (5):

(5) 
$$\frac{I_x}{I_n} = \frac{I}{\sqrt{I + \frac{L}{R^2 C} \left(\frac{x}{n} - \frac{n}{x}\right)^2}} \approx \frac{R}{\sqrt{\frac{L}{C} \left(\frac{x}{n} - \frac{n}{x}\right)}} \approx \frac{nR}{\sqrt{\frac{L}{C}} (x - n)}$$

Ce cas, comme on le voit, est intermédiaire entre les deux précédents; il ne présente pas non plus l'acuité constante, mais variable, en raison inverse de n. En définitive, la meilleure méthode pour appliquer le principe de résonance consiste dans l'emploi d'une capacité à variation continue en combinaison avec une self constante. En outre, il faut que le rapport  $\frac{L}{R}$  soit le plus grand possible.

Emploi du fer. — La dernière condition est assez mal réalisée actuellement par l'emploi des bobines de self sans noyau de fer; par exemple, on emploie des selfs de 2 henrys ayant une résistance de 200 ohms. A la fréquence ordinaire des réseaux, 42 et 50 périodes,  $\frac{\Omega L}{R}$  correspondant est d'environ 2,5 et 3 respectivement et encore faut-il ajouter à la résistance du circuit celle de l'ampèremètre et la résistance équivalente à l'hystérésis diélectrique du condensateur dont on parlera plus loin. Les conditions d'acuité de résonance sont donc médiocres. On peut les améliorer notablement dans le montage à condensateur variable par l'emploi, avec un galvanomètre thermique, très sensible, d'une self-induction fixe à noyau de fer très divisé, à circuit magnétique ouvert, ce qui augmente beaucoup la self-induction sans donner lieu à une résistance équivalente d'hystérésis magnétique trop considérable; on peut avec ces bobines réaliser facilement, sous très faibles inductions,  $\frac{\Omega L}{R}=5$  à 10 tout en obtenant une grande économie de construction et un fil plus fin (†).

Correction de la résistance apparente du circuit. — Comme on l'a dit plus haut, la résistance apparente du circuit de résonance comprend en outre des résistances ohmiques, des résistances fictives équivalentes aux effets parasites tels que l'hystérésis diélectrique des condensateurs, l'hystérésis magnétique des noyaux de fer, etc. Les résistances apparentes varient, comme on le sait, rapidement en fonction de la fréquence et, par conséquent, on ne peut plus considérer du tout comme constante la résistance R qui figure dans l'expression de l'amplitude du courant à la résonance. Mais il ne faut pas pour autant rejeter la méthode de résonance; il convient seulement de la traiter d'une manière différente (²) et considérer l'ensemble du circuit résonant et de son ampèremètre comme un appareil de mesure à graduation empirique, qu'on étalonne expérimentalement de façon à tracer les courbes des sensibilités de résonance en fonction de x et de I.

J'emploie dans ce but, par exemple, un petit alternateur de fréquence normale 2000 environ, qu'on fait tourner à des vitesses très variables (x de 15 à 300) au moyen d'un moteur électrique et de poulies variées; la force électromotrice, qui diffère peu d'une sinusoïde, est épurée en faisant

<sup>(1)</sup> Aux hautes fréquences on peut supprimer le noyau ou remplacer la selfinduction par une autre appropriée.

<sup>(2)</sup> A ce sujet, voir notamment Benischke, Electrotechnische Zeitschrift, 1906, p. 693, et l'Éclairage électrique, t. LII, 1907, p. 441.

débiter l'alternateur en court circuit sur une forte self-induction; on fait les prises de voltage sur une partie de celle-ci ou sur une faible résistance mise en circuit avec elle.

L'inconvénient des pertes parasites est de diminuer la sensibilité pour les fréquences croissantes; mais on peut y remédier en faisant agir le circuit de l'alternateur, non pas par dérivation, mais par induction sur le circuit de résonance [ce qui multiplie la force électromotrice induite proportionnellement à la fréquence (¹)] ou par l'emploi de l'oscillographe, comme on va le voir.

Emploi de l'oscillographe. — On doit à M. Armagnat (²) l'idée de remplacer l'ampèremètre par un oscillographe, ce qui dispense de considérer le système d'équation simultané A et permet de reconnaître le rang de l'harmonique résonant qui s'enroule autour de la sinusoïde principale. Mais on commet généralement une erreur de principe en appliquant l'oscillographe tel qu'il est, c'est-à-dire avec amortissement d'huile, car cet amortissement est variable avec la fréquence, avec l'amplitude et avec la température de l'huile; ces variations, qui n'ont pas d'inconvénient sensible pour le relevé des courbes ordinaires, ne permettent pas de déterminations de précision dans la méthode de résonance.

J'emploie, au contraire, un oscillographe non amorti, dont la sensibilité

à la résonance croît par conséquent avec la fréquence.

Cela n'a aucun inconvénient, du moment qu'on étalonne empiriquement le circuit contenant l'oscillographe, comme on l'a indiqué plus haut pour les circuits avec l'ampèremètre; la seule condition à remplir est que la fréquence propre de l'oscillographe dépasse notablement la fréquence la plus élevée des harmoniques à étudier. Comme, en pratique, cette fréquence des harmoniques ne dépasse pas 1500 à 2000, un oscillographe non amorti de fréquence 3000 à 5000 est suffisant; en abaissant sa fréquence à 3000 au lieu de 5000, on accroît le coefficient des harmoniques supérieurs et l'on peut ainsi compenser la réduction de sensibilité résultant des causes énumérées plus haut.

En résumé, les méthodes actuelles d'analyse harmonique par résonance peuvent être remplacées par les suivantes :

<sup>(1)</sup> Le même résultat peut être obtenu en employant, comme Pupin, un électromètre qu'on branchera en dérivation sur la self-induction; l'emploi d'une forte self-induction fixe est également avantageux pour ce montage.

<sup>(2)</sup> Armagnat, Journ. de Phys., 4e série, t. I, 1902, p. 345.

- 1º L'emploi d'un circuit de résonance agissant sur un ampèremètre électrostatique ou thermique, ou mieux encore thermo-électrique, et contenant une self-induction fixe et une capacité à variation continue, ledit circuit étant étalonné empiriquement au moyen d'un alternateur sinusoïdal à fréquence variable;
- 2º L'emploi, au lieu d'ampèremètre, d'un oscillographe vibrant à l'air libre sans amortissement et dont la fréquence, tout en étant supérieure à celle de l'harmonique la plus élevée, est assez réduite pour produire une amplification des harmoniques croissant avec la fréquence.

## ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Secrétaire perpétuel pour les Sciences physiques, en remplacement de M. Ph. van Tieghem, décédé.

Au premier tour de scrutin, le nombre de votants étant 59,

M. A. Lacroix	obtient.				36	suffrages
M. P. Termier	» .	 			23	'n

M. A. Lacroix, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation de M. le Président de la République.

### CORRESPONDANCE.

- M. le Secretaire perpétuel présente à l'Académie le Rapport annuel pour 1913, adressé au Président de la République française, sur le fonctionnement de la Caisse des Recherches scientifiques, par M. Abel Flourens, président du Conseil d'administration.
- M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :
  - 1º Ministère de l'Instruction publique et des Beaux-Arts. Inventaire

général des richesses d'art de la France. Paris. Monuments civils. Tome IV : Table analytique alphabétique.

- 2º Dictionnaire des principales rivières de France utilisables pour la production de l'énergie électrique, par Henri Bresson; Fascicule I: Bassins de la Seine et de la Loire.
- 3º Plusieurs Mémoires du Service géologique de l'Indo-Chine, écrits par MM. J. Deprat et H. Mansuy. (Présentés par M. Douvillé.)
- 4° Les hommes contemporains du Renne dans la vallée de la Somme, par V. Commont. (Présenté par M. Ch. Barrois.)
- 5° Beiträge zur Kenntniss der Linienspektren, par Emil Paulson. (Présenté par M. A. de Gramont.)

M<sup>me</sup> V<sup>ve</sup> ÉMILE MARCHAND adresse des remercîments pour la distinction que l'Académie a accordée aux travaux de son mari.

M. MAUDUIT adresse des remercîments pour la distinction que l'Académie a accordée à ses travaux.

ASTRONOMIE. — Observation de la comète b 1914 (Zlatinsky), faite à l'Observatoire de Marseille au chercheur de cometes. Note de M. Coggia, présentée par M. B. Baillaud.

				Nombre		•			
Dates.	Temps moyen			de		Log. fact.		Log. fact.	
1914.	de Marseille.	ΔÆ.	· Δ.Φ.	comp.	R apparente.	parall.	${\mathfrak Q}$ apparente.	parall.	*.
Mai 28	. 9.53. 4° -	-o.51,94	+7'.27",5	15: 7	7.24.49,36	+7,676	61: 9.38,7	-o,661	a

### Position de l'étoile de comparaison.

*•	Gr.	R moyenne, 1914,0.	Réduction au jour.	£ moyenne, 1914,0.	Réduction au jour.	Autorités.
$a\dots$	8,5	7.25.40,44	+o,86	61. 2.20,8	— g <sup>"</sup> ,6	4001 Cambridge (Engl.)

La comète est brillante avec condensation centrale et noyau de 7º grandeur.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — Observations du Soleil, faites à l'Observatoire de Lyon, pendant le premier trimestre de 1914. Note de M. J. Guillaume, présentée par M. B. Baillaud.

Il y a eu 64 jours d'observations dans ce trimestre, et l'on en déduit les principaux faits qui suivent :

Taches. — Une légère augmentation des taches, tant en nombre qu'en surface, s'est manifestée: par rapport au dernier trimestre de 1913 (¹), on a, en effet, 7 groupes avec une surface totale réduite de 99 millionièmes, au lieu de 5 groupes et 86 millionièmes.

Parallèlement à cette augmentation, le nombre des jours sans taches diminue lentement, et leur proportion trimestrielle est de 0,73 au lieu de 0,75.

Dans leur distribution de part et d'autre de l'équateur, le nombre des groupes est le même au Sud (2) et a augmenté de 2 au Nord (5 au lieu de 3).

Un groupe de taches a paru, dans le mois de mars, à la latitude élevée de +44°. Dans l'ensemble, les latitudes moyennes ont été de -18° et +26°, au lieu de -24° et +20°.

En fait, la disparition des taches au voisinage de l'équateur montre que le dernier cycle d'activité est terminé.

Régions d'activité. — Le nombre et l'étendue des groupes de facules ont augmenté : on a, effectivement, 24 groupes au lieu de 17 et une aire totale de 10,2 millièmes au lieu de 8,3.

Enfin, leur répartition dans chaque hémisphère est de 16 groupes au Sud au lieu de 8, et de 8 au Nord au lieu de 9.

TABLEAU I. — Taches.

Dates Nombre Pass. Latitudes moyennes. Surfaces extrêmes d'obser- au mér. moyennes d'obser-, vations, central. S. N. réduites.	Dates Nombre Pass. Latitudes moyennes. Surfaces extrêmes d'obser- au mér moyennes d'observ. vations. central. S. N. réduites.
Janvier 1914. — 0,81.	Février (suite).
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
21 j. —24° +24°	Mars. — 0,67.
Février. — 0,73.	15·17 .2 12,5 +44 34 12-14 3 •16,8 +15 9
4 1 1,1 +24 3 2-6 3 1,7 -12 26	$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 158, p. 544.

TABLEAU II. - Distribution des taches en latitude.

1914.				Su	d,		-			Surfaces					
	90°.	40°.	30°.	20°.	10°.	o°.	Somme.	Somme. 0°.	10°	. 21	)°. 30	. 40°	. 90°.	Totaux mensuels.	totales réduites.
								_							
Janvier		))	n	ı'	»	))	1	I	))	))	I	))	n	2	22
Février	,	n	))	))	I	»	I	2	))	))	2	))	))	3	3.
Mars	,	»	<b>»</b>	))	n	n	o	2	n	I	»	n	1	2	43
		-	-	-	_	⊶.			-	_	_		-	_	
Totaux		D	>>	I	I	))	2	5	>>	1	3	»	I	7	99

Tableau III. — Distribution des facules en latitude.

				Su	d.					No		Surfaces				
1914.	90°.	40°.	30°.	20°.	10°.	0°.	Somme	Somme.	0°.	10°.	20°.	30°.	40°.	90°.	Totaux mensuels.	totales réduites.
	-					~			-							
Janvier	I	1	. ;	3	))	))	5	4	,	)	))	2	I	1	9	4,0
Février	I	))	:	2	2	I	6	I	)	)	))	E	<b>»</b>	))	7	3,3
Mars	3	»	1	ſ	r :	))	5	3	);	)	2	>>	))	I	8	2,9
Totaux	5	1	$\epsilon$	5 3	3	<b>-</b> [	16	8	)	- ;	- 2	<del></del> 3	 I	- 2	24	10,2

PHYSIQUE CÉLESTE. — Des causes explicatives de la chaleur solaire. Note de M. Alex. Véronnet, présentée par M. P. Appell.

On a essayé d'expliquer de trois manières différentes comment le Soleil, depuis les temps les plus reculés, rayonne toujours à peu près la même quantité de chaleur : par des réactions chimiques, par l'énergie intra-atomique (radium), enfin par le travail de l'attraction. Quelques calculs précis, basés sur les données les plus récentes, permettent d'établir que cette dernière théorie, due à Helmholtz, est la seule explicative.

Le Soleil émet environ 5.10<sup>33</sup> cal. par an, sa masse est de 2.10<sup>33</sup> g. Même avec une capacité calorifique maximum égale à 1, il se refroidirait au moins de 2°,5 par an. Or la température moyenne sur la Terre, en degrés absolus, est proportionnelle à celle du Soleil (Comptes rendus, 23 février 1914). Prenons 6000° et 293° (20° C.) pour les températures moyennes du Soleil et de la Terre. On trouve immédiatement que la température tomberait à 0° C., à la surface de la Terre, au bout de 165 ans seulement, si rien ne venait régénérer cette chaleur.

1. La condensation des vapeurs et la formation des composés chimiques peut se produire seulement au-dessous de la température critique, ou de la

C. R., 1914, 1ºr Semestre. (T. 158, Nº 23.)

température de dissociation, qui doit être voisine de 5000° à 6000° pour les métaux lourds et les oxydes réfractaires. Or, aucune réaction ne dégage 5000° al par gramme (maximum, combustion du lithium 4700). La masse entière du Soleil pourrait fournir au plus ainsi, par condensation ou combustion, 5000 × 2.10³³ cal, c'est-à-dire 2000 années de chaleur.

2. L'énergie intra-atomique de décomposition est beaucoup plus considérable que l'énergie de combinaison, mais aussi beaucoup plus lente dans ses effets. Elle se chiffre en milliards de calories par gramme. On admet que tous les corps sont susceptibles de se décomposer lentement en libérant cette énergie interne. Le phénomène est sensible pour les corps radioactifs seulement, et maximum pour le radium lui-même. Or, d'après les dernières déterminations (Tableau donné par Le Radium, janvier 1914), 15 de radium dégage 132<sup>cal</sup> par heure, soit 1,2.10<sup>6</sup> cal par an. Il faudrait donc, pour expliquer le rayonnement du Soleil, y supposer la présence de 4,2.10<sup>27</sup> g de radium, soit 2<sup>g</sup> par tonne, proportion plus forte que celle des minerais les plus riches.

Mais l'activité du radium décroît avec le temps. Elle serait réduite de moitié au bout de 1700 ans environ (S. Meyer, Sitzb. Wiss. in Wien, mars 1914). Cette quantité de radium ne saurait entretenir la chaleur et la vie du Soleil et de la Terre plus de 2000 ans, à moins de se renouveler. Il est vrai que l'uranium se transforme en radium. Le rapport constant de l'équilibre entre les deux serait de 3<sup>t</sup> d'uranium pour 1<sup>g</sup> de radium, d'après Strutt, Eve, Coye, Boltwood [la constance de ce rapport est d'ailleurs mise en doute par les déterminations de M<sup>He</sup> Ellen Gleditsch (Comptes rendus, t. 148, 1909, p. 1451)]. D'après ce chiffre il faudrait que la masse tout entière du Soleil fût en uranium pour y maintenir constante, pendant un temps assez long, la quantité de radium nécessaire.

De plus les rayons  $\alpha$  du radium sont sans doute des projectiles d'hélium; en tout cas le radium se transforme partiellement en hélium, de sorte que 1<sup>g</sup> de radium fournit par an 156<sup>nm³</sup> d'hélium, soit 2,8.10<sup>-5</sup> g, en même temps que 1,2.10<sup>6</sup> cal. La production de 1<sup>g</sup> d'hélium correspond donc à un dégagement de 1,2.10<sup>6</sup>: 2,8.10<sup>-5</sup> = 4,3.10<sup>10</sup> cal. Si nous pouvons évaluer la quantité d'hélium de l'atmosphère solaire, nous obtiendrons par là même la quantité de chaleur qu'a pu fournir le radium contenu dans le Soleil.

Or on a pu déterminer la pression à la surface du Soleil, ou du moins au-dessus de la zone d'hélium, par le déplacement des raies de la couche renversante: Buisson et Fabry (Comptes rendus, 15 mars 1909) trouvent de 4<sup>atm</sup> à 6<sup>atm</sup>; Jewell, Humphreys et Mohler (Astronomical Journal, t. III, p. 139), de 2<sup>atm</sup> à 7<sup>atm</sup>; enfin Evershed (Kodakainal Observatory, n° 18, 1910) trouve une moyenne de o<sup>atm</sup>, 13 seulement. Admettons une pression maximum de 10<sup>atm</sup>. La pesanteur sur le Soleil étant 28 fois plus grande que sur la Terre, cela suppose une masse d'environ 10:28 = 0<sup>kg</sup> 340<sup>g</sup> par centimètre carré, c'est-à-dire 340.6.10<sup>22</sup> = 2.10<sup>25</sup> g pour l'atmosphère entière du Soleil. En la supposant formée uniquement d'hélium elle correspondrait à un dégagement de 2.10<sup>25</sup>.4,3.10<sup>10</sup> = 8,6.10<sup>35</sup> cal. Ceci ne représente que 170 années de chaleur. Tel est l'appoint maximum apporté par le radium.

De plus la proportion d'hélium dans l'atmosphère solaire est assez faible, car il ne donne pas de raies noires dans le spectre, de sorte que son absorption est insensible. Il faut probablement diviser par 100 ou 200 le nombre ci-dessus. On en conclut que l'énergie intra-atomique n'a pas pu intervenir sensiblement dans l'entretien de la chaleur du Soleil.

3. On a essayé d'expliquer encore cette chaleur par une pluie de météorites, de débris de comètes, que l'attraction précipiterait à sa surface. Mais alors sa masse augmenterait en même temps que la durée de révolution des planètes diminuerait. Or, en tenant compte de la troisième loi de Képler, généralisée et de la conservation des quantités de mouvement, on obtient facilement la relation M<sup>2</sup>T = const. et les observations les plus reculées montrent que l'année diminue de o<sup>s</sup>,53 par siècle. En attribuant cette variation uniquement à l'accroissement de la masse du Soleil, et différentiant la formule ci-dessus, on trouve 1,67.10<sup>23</sup> g pour l'accroissement annuel maximum. De plus, l'énergie produite par 1<sup>g</sup> tombant à la surface du Soleil est donnée par la formule

$$e = f \frac{M}{R} = \frac{gr^2}{m} \frac{M}{R} = 2.10^{15} \text{ ergs},$$

m et r étant la masse et le rayon de la Terre, M et R ceux du Soleil. On trouve alors que cet accroissement de masse produit au plus 8.10<sup>30</sup> cal par an. C'est 400 fois moins qu'il ne faut pour l'entretien de la chaleur du Soleil.

Il ne reste donc que l'hypothèse de la transformation en chaleur du travail de contraction, ou théorie d'Helmholtz, qui seule peut et doit expliquer toute la chaleur rayonnée par le Soleil. Or, sa contraction n'a pu

fournir une quantité de travail égale à 20 millions de fois celle qu'il rayonne par an actuellement. C'est d'ailleurs un maximum et l'on a vu (Comptes rendus, 9 et 23 février 1914) qu'en tenant compte du fait que le rayon et la température du Soleil étaient plus considérables dans le passé, il faut admettre que le rayonnement et la perte de cette chaleur ont demandé un peu moins de 2 millions d'années. Le Soleil, sous sa forme actuelle, et la vie sur la Terre remonteraient à 2 millions d'années environ. On peut en conclure également que la température sur Terre ne s'abaissera au-dessous de zéro que dans 2 millions d'années également, prolongés encore par ce fait qu'elle se rapproche du Soleil.

Les géologues, il est vrai, réclament 100 millions d'années et plus pour la formation des dépôts géologiques. Mais ils mesurent le travail d'érosion à l'intensité des causes actuelles. Le problème est mal posé sous cette forme. Le travail d'érosion est dû à la chaleur du Soleil, productrice des nuages et de la pluie. Nous avons une sorte de machine thermique. Or, nous savons que dans ce cas le rendement est d'autant plus considérable que la puissance est plus grande. La contraction du Soleil nous permet de disposer d'une quantité de chaleur égale à 20 millions de fois celle qu'il rayonne actuellement par an, au maximum. Admettons que cette chaleur se soit dépensée en 2 millions d'années, au lieu de 20, nous multiplions par 10 la puissance d'érosion (voir Hermann, Hypothèses cosmogoniques modernes, 1914, p. 139). On peut admettre que le rendement s'est trouvé multiplié également par 10, ce qui fait que le travail utile d'érosion a été le même que celui qui exigerait 200 millions d'années au taux actuel, et nous mettons ainsi d'accord les déterminations de la Géologie et les calculs de la Mécanique céleste.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur les propriétés analytiques des solutions des équations aux dérivées partielles. Note de M. Maurice Gevrey, présentée par M. Émile Picard.

I. Dans une Note antérieure (Comptes rendus, 8 décembre 1913), j'ai énoncé quelques théorèmes généraux concernant la nature analytique des solutions des équations aux dérivées partielles du second ordre à deux variables. Ainsi que je l'indiquais, ces résultats s'étendent au cas de p variables, et je ne puis, pour les détails, que renvoyer le lecteur au Mémoire qui sera prochainement publié sur ce sujet.

Je désirerais cependant, dès maintenant, signaler une extension de ces

théorèmes à des équations d'ordre supérieur à deux. Envisageons, par exemple, une équation d'ordre 2m à deux variables, que nous écrivons sous la forme abrégée

(1) 
$$F(x, y, z, p_{i,k}) = 0 \qquad \left(p_{i,k} = \frac{\partial^{i+k}z}{\partial x^i \partial y^k}\right)$$
$$(i, k = 0, 1, \dots, 2m; \quad 1 \le i + k \le 2m).$$

Soit z une solution régulière de cette équation, c'est-à-dire continue ainsi que ses dérivées  $p_{i,k}$ , dont les indices sont inférieurs ou égaux à ceux des dérivées qui figurent dans l'équation. Supposons : 1° que, pour cette solution z, l'équation soit complètement elliptique, c'est-à-dire que l'équation en  $\lambda$ 

$$\sum_{i=0}^{2m} \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial p_{i,2m-i}} \lambda^i = \mathbf{0}$$

ait toutes ses racines imaginaires;  $2^{\circ}$  que, dans un domaine  $\varpi$  de variation de ses arguments, la fonction F soit, par rapport à leur ensemble, de classe  $\alpha$  en x et continue en y, ou de classe  $\beta$  en y et continue en x, ou de classe  $\alpha$  en x et  $\beta$  en y, mais dans tous les cas de classe  $\gamma$  en  $(z, p_{i,k})$  (cf. loc. cit., p. 1121),  $\alpha$  et  $\beta$  étant deux nombres  $\geq 1$  et  $\gamma$  le plus petit des deux (1). Dans ces conditions, si la solution z appartient à  $\varpi$ , elle est de même nature que F par rapport à x et y.

Dans le cas particulier où  $\alpha = \beta = \gamma = 1$  (cas analytique), nous obtenons ainsi l'extension aux équations non linéaires du théorème donné par M. Picard dans le cas des équations complètement linéaires (Comptes rendus, 1<sup>er</sup> juillet 1895). D'autre part, la condition nécessaire et suffisante pour qu'une solution z de l'équation analytique (1), régulière d'un certain côté d'un arc analytique AB, soit prolongeable au delà de AB, est que z prenne sur AB, ainsi que ses dérivées des m-1 premiers ordres, une succession de valeurs constituant une fonction analytique.

II. Des résultats analogues s'établissent quel que soit l'ordre de l'équation ou le nombre des variables, et cela par une méthode uniforme. Celle-ci est basée sur l'étude des dérivées au voisinage d'une surface frontière, et nous allons en donner le principe dans le cas où l'on est conduit à envisager des fonctions pouvant être analytiques, c'est-à-dire de classe 1.

<sup>(1)</sup> Dans les deux premiers cas, il conviendra d'ajouter quelques hypothèses, en nombre limité, sur l'existence de certaines dérivées de F par rapport à x ou y.

Soit une équation complètement linéaire d'ordre n à q variables  $x_1, \ldots, x_q$ ,

(2) 
$$\sum a_{i_1,...,i_q} p_{i_1,...,i_q} + bz + c = 0 (i_1, ..., i_q = 0, 1, ..., n; 1 \le i_1 + ... + i_q \le n);$$

les coefficients étant fonctions de  $x_1, \ldots, x_q$ . Le type de cette équation, au point de vue des caractéristiques, est donné par la nature de la forme

$$\mathcal{F} = \sum a_{i_1,\ldots,i_q} X_1^{i_1} \ldots X_q^{i_q} \qquad (i_q + \ldots + i_q = n).$$

Soit alors une surface S, constituée par une partie ou par la totalité d'une surface fermée  $\Sigma$ , et sur laquelle z et ses dérivées jusqu'à l'ordre r sont continues (¹); appelons  $\zeta_r$  l'une quelconque des dérivées d'ordre r et d la plus courte distance d'un point  $P(x_1, \ldots, x_q)$ , intérieur à  $\Sigma$ , à la surface S. Supposons que nous ayons démontré en P les formules suivantes

(3) 
$$\left| \frac{\partial \zeta_r}{\partial x_i} \right| < \mathbf{L} \left( \frac{\mathbf{M}_r}{d} + \mathbf{C} \right) \qquad (j = 1, \dots, s \leq q),$$

 $M_r$  étant le module maximum des dérivées d'ordre  $\leq r$  sur S, L un coefficient qui ne dépend que des a et des b et qui, ceux-ci étant donnés, est fixe pour des surfaces  $\Sigma$  de dimensions bornées, C le maximum de |c|. Dans ces conditions, si les coefficients de l'équation (2) sont, dans une région A et par rapport à  $(x_1, \ldots, x_s)$ , de classe  $\alpha_1 \geq 1$  en  $\alpha_1, \ldots, \alpha_s \geq 1$  en  $\alpha_s$ , toute solution  $\alpha_s$  de  $\alpha_s$  de  $\alpha_s$  est de même nature que les coefficients (2).

Ce théorème s'étend à toute solution régulière z d'une équation non linéaire de même ordre

$$F(x_1, ..., x_q, z, p_{i_1,...,i_q}) = 0,$$

pour laquelle la forme

$$\sum_{i} \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial p_{i_1,\dots,i_q}} \mathbf{X}_{\mathbf{i}}^{i_1} \dots \mathbf{X}_{q}^{i_q} \qquad (i_1 + \dots + i_q = n)$$

est de même nature que  $\mathcal{F}$ , si F est, dans un domaine  $\otimes$  auquel appartient z, de classe  $\alpha_i$  en  $\alpha_i$ , ...,  $\alpha_s$  en  $\alpha_s$ , et  $\gamma$  en  $(z, p_{i_1,...,i_q})$ ,  $\gamma$  étant le plus petit des  $\alpha$ .

Il n'est peut-être pas sans intérêt de signaler également le cas des systèmes d'équa-

<sup>(1)</sup> La connaissance de ces fonctions sur S doit entraı̂ner *l'unicité* de la solution à l'intérieur de  $\Sigma$ , mais les conditions peuvent être surabondantes.

<sup>(2)</sup> Si, au lieu de (3), on trouvait des formules contenant  $d^{\mu}$  en dénominateur ( $\mu > 1$ ), il faudrait envisager des fonctions de classe  $\geq \mu$ . La principale difficulté réside dans la démonstration des formules (3) ou analogues à (3).

tions différentielles, par exemple  $F_h(x, y_k^{(i)}) = 0$   $(h, k = 1, \ldots, q; i = 0, 1, \ldots, n)$ . Si les fonctions  $F_h$  sont, dans un domaine  $\mathbb{O}$ , de classe  $\alpha \ge 1$  par rapport à l'ensemble de leurs arguments, tout système de solutions appartenant à  $\mathbb{O}$  est constitué par des fonctions de classe  $\alpha$  en x (on suppose  $\frac{D(F_1, \ldots, F_q)}{D(y_1^{(n)}, \ldots, y_q^{(n)})} \ne 0$ ).

Disons enfin que ces résultats se généralisent dans le cas des systèmes d'équations aux dérivées partielles, par exemple, parmi les plus simples du second ordre,

$$\frac{\partial^2 u_h}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_h}{\partial y^2} = f_h\left(x, y, u_k, \frac{\partial u_k}{\partial x}, \frac{\partial u_k}{\partial y}\right) \qquad (h, k = 1, \dots, q).$$

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur un développement en série des puissances d'un polynome. Note de M. RICHARD SUPPANTSCHITSCH, présentée par M. Émile Picard.

Une généralisation, due à Hermite (OEuvres, t. III, p. 432), de la formule de Lagrange, permet le calcul immédiat de certains coefficients d'un polynome F(z), d'ordre

$$\alpha_1 + \alpha_2 + \ldots + \alpha_r - 1$$

au plus, quand on connaît les valeurs du polynome et de ses dérivées, jusqu'à l'ordre  $\alpha_i$ — i respectivement, aux points

$$x_1 < x_2 < x_3 < \ldots < x_r$$

Ces coefficients sont les A dans la formule

$$egin{aligned} \mathbf{F}(z) = & \sum_{i=1}^r (z-x_i)^{lpha_i} \ldots (z-x_{i-1})^{lpha_{i-1}} (z-x_{i+1})^{lpha_{i+1}} \ldots (z-x_r)^{lpha_r} \ & imes [\mathbf{A}_i^{(0)} + \mathbf{A}_i^{(1)} (z-x_i) + \ldots + \mathbf{A}_i^{(lpha_{i-1})} (z-x_i)^{lpha_{i-1}}]. \end{aligned}$$

Les valeurs de  $F(x_1)$ ,  $F(x_2)$ , ...,  $F'(x_1)$ ,  $F'(x_2)$ , ... sont données en général par les valeurs correspondantes d'une fonction donnée f(x).

Quand on veut augmenter le nombre r, ou un ou plusieurs des  $\alpha$ , le calcul des A est à refaire entièrement. Pour parer à cet inconvénient, on se sert de la formule de Newton dans le cas

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \ldots = \alpha_r = 1$$

et de celle de Taylor quand r = 1 et  $\alpha_i$  quelconque. Mais on peut aussi

conserver tous les points x et augmenter les  $\alpha$ . Alors on arrive dans le cas

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \ldots = \alpha_r = n$$

à la formule

(1) 
$$F(z) = A_0 + A_1 g(z) + A_2 [g(z)]^2 + \ldots + A_{n-1} [g(z)]^{n-1}$$
 (1).

Ici, g(z) est un polynome du degré r, dont les zéros, tous distincts, sont précisément les x. Les A sont des polynomes d'ordre (r-1) au plus :

$$A_i = m_{i0}z^{r-1} + m_{i1}z^{r-2} + \ldots + m_{i,r-1}.$$

Je montrerai ailleurs l'intérêt particulier de la formule (1) et d'autres, plus générales encore, ainsi que leurs rapports avec la formule de Hermite, avec l'intégrale de Cauchy et certaines intégrales multiples; j'esquisse ici une démonstration de la forme du développement (1). Soit

$$C_i(z) = A_i [g(z)]^i$$
.

On a évidemment

$$C_i(x) = 0$$
,  $C'_i(x) = 0$ , ...,  $C^{(i-1)}_i(x) = 0$ ,  $C^{(i)}_i(x) = k_{ij} A_i$ 

pour  $x = x_1, x_2, \ldots, x_j, \ldots, x_r; k_{ij}$  étant des constantes connues.

Donc

$$F(x) = A_0,$$

$$F'(x) = A'_0 + k_{1j}A_1,$$

$$F''(x) = A''_0 + C''_1(x) + k_{2j}A_2 \qquad (j = 1, 2, ..., r),$$

$$F'''(x) = A'''_0 + C'''_1(x) + C'''_2(x) + k_{3j}A_3,$$
...

(1) Cette formule a été donnée par J. Jacobi, dans son Mémoire posthume: Ueber Reihenentwicklungen, welche nach den Potenzen eines gegebenen Polynoms fortschreiten, etc. (Journal de Crelle, t. 53, p. 103-126). Jacobi détermine d'abord les coefficients des  $A_i$  en supposant f(x) donnée par une série de puissances, sans s'occuper préalablement de l'existence de la formule. Il reprend ensuite la question en démontrant qu'on peut mettre notre formule dans la forme

$$Y_1(p_1+p_2x+\ldots+p_nx^{n-1})+Y_2(p_2+p_3x+\ldots+p_nx^{n-2})+\ldots+Y_np_n$$

le polynome  $p_0 + p_1 x + \ldots + p_n x^n$  étant le polynome g(x). Il doit alors développer les Y en séries de puissances de g(x), en se servant de la formule d'inversion connue de Lagrange. Son procédé, relativement compliqué d'ailleurs, ne lui donne rien sur le terme complémentaire.

M. Frobenius traite des questions analogues dans son Mémoire: Ueber die Entwicklung analytischer Funktionen in Reihen, die nach gegebenen Funktionen fort-

La première relation donne r équations linéaires pour les coefficients

$$m_{00}, m_{01}, m_{02}, \ldots, m_{0,r-1},$$

dont le déterminant est le déterminant de Vandermonde

j'entre avec ces nombres dans les r équations qui dérivent de la relation  $F'(x) = A'_0 + k_{ij}A_i$ . J'obtiens r équations pour les coefficients  $m_{i0}, m_{i2}, ..., m_{ir-1}$ , dont le déterminant est le même à une constante près, etc.

La méthode de Cauchy donne, pour le terme complémentaire

$$R_n(z) = f(z) - F(z)$$
,

l'expression

$$R_n(z) = \frac{[(z-x_1)(z-x_2)\dots(z-x_r)]^n}{(rn)!} f^{(rn)}(\xi),$$

 $\xi$  étant un nombre compris entre  $x_i$  et  $x_r$ . Si les points  $x_1, x_2, \ldots, x_r$  sont équidistants,  $x_2 - x_i = l$ , on a, par un calcul simple,

$$|\mathbf{R}_n(z)| < \left(\frac{l}{e}\right)^{rn} \frac{e^{n + \frac{n}{12(r-1)}}}{(rn)!} \mathbf{M} \left| \left(\frac{2\pi}{r-1}\right)^{\frac{n}{2}} \right|,$$

M étant le module maximum de  $f^{(rn)}(z)$  dans l'intervalle  $x_1 \le z \le x_2$ .

On voit que le développement converge pour un champ étendu de fonctions. On peut s'arranger souvent de manière que la convergence soit très rapide.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur les polynomes trigonométriques. Note (1) de M. Frédéric Riesz, présentée par M. Émile Picard.

1º Dans ses recherches très délicates sur la meilleure approximation des fonctions continues par des polynomes, M. Serge Bernstein a su tirer grand parti du théorème suivant :

schreiten (Journal de Crelle, t. 73, p. 1-30); il étudie particulièrement le développement de fonctions monogènes en séries de fonctions  $F_n(x)$ , qui sont les produits des premiers facteurs  $(x-a_1)$ ,  $(x-a_2)$ , ...,  $(x-a_n)$  d'un produit convergent.

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 2 juin 1914.

Étant donné un polynome trigonométrique d'ordre n au plus

$$f(\varphi) = a_0 + a_1 \cos \varphi + b_1 \sin \varphi + \ldots + a_n \cos n \varphi + b_n \sin n \varphi,$$

soit  $|f(\varphi)| \leq M$  pour toutes les valeurs de  $\varphi$ ; alors on a pour toutes ces valeurs

$$|f'(\varphi)| \leq nM,$$

le signe d'égalité n'ayant lieu que dans les cas  $f(\varphi) = \pm M \sin n(\varphi - \alpha)$ .

M. Bernstein énonce et démontre ce théorème seulement pour des polynomes ne contenant que des sinus ou des cosinus (Académie royale de Belgique, 1912); pour le cas général, il se contente de la relation moins précise

$$(2) \qquad |f(\varphi)| \leq 2nM,$$

qui suffit complètement pour le but qu'il poursuit. Elle suffit aussi pour les applications aux séries trigonométriques que vient de donner M. Fejér (Journal de Crelle, t. 144). Il ne sera donc pas sans intérêt de voir que la relation (2) résulte presque immédiatement de la formule évidente

$$(3) f'(\varphi) = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(\varphi + \theta) \left( \sum_{k=1}^{n} k \sin k \theta \right) d\theta$$

$$= \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(\varphi + \theta) \left\{ n \sin n \theta + \sum_{k=1}^{n-1} k \left[ \sin k \theta + \sin (2n - k) \theta \right] \right\} d\theta$$

$$= \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(\varphi + \theta) \sin n \theta \left[ n + 2 \sum_{k=1}^{n-1} (n - k) \cos k \theta \right] d\theta (1).$$

En effet, la parenthèse dans le dernier membre, pouvant se mettre sous la forme  $\frac{1-\cos n\theta}{1-\cos \theta}$ , est constamment positive. Par conséquent, des inégalités  $|f(\varphi+\theta)| \le M$  et  $|\sin n\theta| \le 1$ , il résulte

$$|f'(\varphi)| \leq \frac{M}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} (n+\ldots) d\theta = 2nM.$$

D'ailleurs la formule (3) montre que  $f'(\varphi)$  est égale à la valeur que prend

<sup>(1)</sup> Cet artifice d'ajouter des termes convenables fut appliqué dans plusieurs travaux sur les séries entières par M. Landau; récemment, M. Fejér l'a aussi utilisé pour les polynomes trigonométriques.

pour  $\theta = 0$  la  $n^{i \hat{e}me}$  moyenne arithmétique du développement trigonométrique (suivant les multiples de  $\theta$ ) de la fonction  $2nf(\phi + \theta)\sin n\theta$ . On peut donc interpréter la relation (2) comme le cas spécial du théorème fondamental de M. Fejér, d'après lequel les moyennes arithmétiques de la série de Fourier restent comprises entre les bornes supérieure et inférieure de la fonction développée.

2° On peut se rapprocher de l'inégalité (1) par une évaluation plus précise de l'intégrale (3), savoir

$$|f'(\varphi)| \leq \frac{M}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} |\sin n\theta| \left[ n + 2 \sum_{k=1}^{n-1} (n-k) \cos k\theta \right] d\theta.$$

Observons en effet que le développement en série de Fourier de la fonction  $|\sin n\theta|$  commence par le terme constant

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} |\sin n \, \theta| \, d\theta = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} |\sin u| \, du = \frac{2}{\pi}$$

et continue par des termes d'ordre > n-1; il s'ensuit, grâce à l'orthogonalité des fonctions trigonométriques qui interviennent, que l'intégrale au second membre de (4) donne 4n. Par suite, on a

(5) 
$$|f'(\varphi)| \leq \frac{4nM}{\pi} < 1,28nM.$$

3° La remarque que nous venons de faire rend presque intuitif l'ordre d'idées qui finira par abaisser la limite jusqu'à nM. Dans cet ordre d'idées, nous retomberons enfin sur une formule d'interpolation pour  $f'(\varphi)$ , trouvée et établie d'une façon très élémentaire par M. Marcel Riesz (Comptes rendus, 27 avril 1914), qui en déduisait comme corollaire le théorème complet de M. Bernstein. Observons, en effet, qu'il est évidemment permis de remplacer dans (3), et alors dans (4),  $\sin n\theta$  par  $g(n\theta)$  en exigeant seulement que la fonction g(u), de période  $2\pi$ , admette un développement en série trigonométrique qui commence par le terme  $\sin u$ ; et nous aurons à choisir cette fonction g(u) de sorte que l'intégrale de |g(u)| devienne aussi petite que possible. Posons, avec r < 1,

(6) 
$$g(u) = \sin u - r^2 \sin 3u + r^4 \sin 5u - \ldots = \frac{(1 - r^2) \sin u}{1 + 2r^2 \cos 2u + r^4};$$

la fonction impaire g(u) étant positive pour o  $< u < \pi$ , on aura

$$\int_{-\pi}^{\pi} |g(u)| du = 2 \int_{0}^{\pi} g(u) du = 4 \left( 1 - \frac{r^{2}}{3} + \frac{r^{4}}{5} - \dots \right) = \frac{4}{r} \arctan r.$$

Donc le développement de |g(u)| commence par le terme constant

$$\frac{2}{r\pi}$$
 arc tang r.

Par suite, en remplaçant dans  $(4) |\sin n\theta| |\operatorname{par} |g(n\theta)| |$  et en appliquant au cas actuel le raisonnement qui conduisait de (4) à (5), puis passant à la limite  $r \to 1$ , on obtiendra

$$|f'(\varphi)| \leq \frac{M}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} |g(n\theta)| (n+\ldots) d\theta$$

$$= \frac{M}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \left(\frac{2}{r\pi} \arctan gr + \ldots\right) (n+\ldots) d\theta$$

$$= \frac{4nM}{r\pi} \arctan gr \rightarrow \frac{4nM}{\pi} \arctan g = nM.$$
C. Q. F. D.

4° Nous venons de voir qu'en choisissant convenablement la fonction  $g(u) = \sin u + ...$ , l'intégrale de |g(u)| peut être rapprochée indéfiniment de  $\pi$ ; d'autre part, l'inégalité

$$\pi = \int_{-\pi}^{\pi} \sin u (\sin u + \dots) du = \int_{-\pi}^{\pi} \sin u g(u) du \le \int_{-\pi}^{\pi} |g(u)| du$$

montre que ladite intégrale ne peut pas être abaissée au delà de  $\pi$ . C'està-dire que  $\pi$  en est la limite inférieure précise. Mais on se rend aisément compte que cette limite n'est jamais atteinte. Passons maintenant aux fonctions primitives  $G(u) = -\cos u + \dots$  qui correspondent aux séries  $g(u) = \sin u + \dots$  intégrées terme à terme. Les fonctions G(u), périodiques de période  $2\pi$ , seront à variation bornée, leur variation totale sur l'intervalle  $(-\pi,\pi)$  étant égale à l'intégrale de |g(u)|. D'autre part, quant aux formules qui donnent  $f'(\varphi)$ , on y peut remplacer la différentielle  $\sin n\theta d\theta$  ou  $g(n\theta)d\theta$  par  $ndG(n\theta)$ , l'intégrale ainsi modifiée devant être prise au sens de Stieltjes. On est donc amené tout naturellement au problème suivant : Déterminer la fonction  $G(u) = -\cos u + \dots$  de sorte que sa variation totale devienne aussi petite que possible. Dans ce cas, la limite inférieure  $\pi$  sera effectivement atteinte par la fonction périodique

$$G(u) = -\cos u + \frac{1}{3}\cos 3u - \frac{1}{5}\cos 5u + \dots,$$

égale constamment à  $\pm \frac{\pi}{4}$  en changeant le signe chaque fois que u passe par

un multiple impair de  $\frac{\pi}{2}$ . On parvient à cette fonction entre autres en intégrant la fonction (6) et posant ensuite r=1.

La fonction  $G(n\theta)$  étant constante, sauf aux points  $(2k-1)\frac{\pi}{2n}$  où elle est discontinue, l'intégrale de Stieltjes au second membre de l'identité

$$f'(\varphi) = -\frac{1}{n\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(\varphi + \theta) \frac{1 - \cos n\theta}{1 - \cos \theta} dG(n\theta)$$

se réduit à une somme de 2 n termes correspondant à ces discontinuités et faciles à calculer, et c'est ainsi qu'on retombe précisément sur la formule d'interpolation de M. Marcel Riesz.

5º Il convient enfin d'ajouter qu'en remplaçant dans nos raisonnements le polynome positif particulier  $\frac{1-\cos n\theta}{1-\cos \theta}$  par d'autres polynomes positifs, on obtiendra de nouvelles relations portant, au lieu de  $f(\varphi)$ , sur d'autres polynomes qui dépendent d'un polynome donné  $f(\varphi)$ .

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur la convergence absolue des séries trigonométriques. Note de M. Serge Bernstein, présentée par M. Émile Picard.

On sait que les séries trigonométriques ne sont pas, en général, absolument convergentes. Voici un théorème qui montre la relation entre la convergence absolue et le degré de la condition de Lipschitz à laquelle satisfait la fonction.

Théorème. — Si la fonction f(x) satisfait à une condition de Lipschitz de degré  $\alpha > \frac{1}{2}$ , son développement trigonométrique est absolument convergent; au contraire, quel que soit le nombre  $\alpha_1 < \frac{1}{2}$ , il existe des fonctions satisfaisant à une condition de Lipschitz de degré  $\alpha_1$ , dont le développement trigonométrique n'est pas absolument convergent.

La démonstration s'appuie essentiellement sur le fait que l'ordre de grandeur du maximum de

$$S = |a_1| + |a_2| + \ldots + |a_n|, \quad \text{si} \quad \left| \sum_{k=1}^n a_k \cos(kx - \beta_k) \right| \leq 1, \text{ est } \sqrt{n}.$$

Pour obtenir ce dernier résultat, j'ai résolu le problème suivant :

Déterminer la fonction  $f_p(x)$  de la forme  $\sum_{k=1}^{k=p-1} a_k \cos kx$  ou  $\sum_{k=1}^{k=p-1} a_k \sin kx$ 

(suivant que p est un nombre premier de la forme  $4\mu + 1$  ou  $4\mu + 3$ ) qui s'écarte le moins possible de zéro, en satisfaisant à la relation

$$\sum_{k=1}^{k=p-1} \left(\frac{k}{p}\right) a_k = M,$$

où  $\left(\frac{k}{p}\right) = \pm 1$  est le symbole de Legendre, M étant un nombre donné.

La fonction cherchée est déterminée par la propriété que

$$f_p\left(\frac{2k\pi}{p}\right) = \left(\frac{k}{p}\right), \quad f_p'\left(\frac{2k\pi}{p}\right) = 0 \quad (k=0, 1, ..., p-1).$$

En effet, les (2p-1) conditions distinctes

$$F\left(\frac{2k\pi}{p}\right) = A_k, \quad F'\left(\frac{2k\pi}{p}\right) = 0$$

déterminent sans ambiguïté les coefficients de

$$F(x) = \frac{1}{2}a_0 + a_1\cos x + b_1\sin x + \ldots + b_{p-1}\sin(p-1)x,$$

et l'on trouve

$$a_k = 2 \frac{p-k}{p^2} \sum_{i=1}^{i=p} A_i \cos \frac{2ik\pi}{p}, \qquad b_k = 2 \frac{p-k}{p^2} \sum_{i=1}^{i=p} A_i \sin \frac{2ik\pi}{p},$$

ce qui n'est rien d'autre que la formule d'interpolation obtenue récemment par M. Jackson (1), en partant d'un point de vue différent. En appliquant cette formule et en tenant compte des propriétés classiques des sommes de Gauss de la théorie des résidus quadratiques, on trouve, suivant que  $p = 4\mu + 1$  ou  $p = 4\mu + 3$ ,

(2) 
$$f_p(x) = \frac{2}{p^{\frac{3}{2}}} \sum_{k=1}^{k=p-1} (p-k) \left(\frac{k}{p}\right) \cos kx$$
 ou  $f_p(x) = \frac{2}{p^{\frac{3}{2}}} \sum_{k=1}^{k=p-1} (p-k) \left(\frac{k}{p}\right) \sin kx$ .

En vertu d'une propriété importante de la formule de M. Jackson, on a

<sup>(1)</sup> A formula of trigonometric interpolation (Rendiconti del Circ. mat. di Palermo, t. XXXVII).

 $f_p(x) | \leq$  1. D'autre part, la somme des modules des coefficients de  $f_p(x)$ 

(3) 
$$S = |a_1| + \ldots + |a_{p-1}| = \left(\frac{1}{p}\right) a_1 + \ldots + \left(\frac{p-1}{p}\right) a_{p-1} = \frac{p-1}{\sqrt{p}}.$$

Mais, s'il existait une fonction  $\varphi_p(x)$  satisfaisant à la même relation (3) et telle que  $|\varphi_p(x)| < 1$ , on en conclurait qu'il existe aussi une fonction  $\psi(x) = \sum_{k=1}^{p-1} c_k \cos kx$  (pour  $p = 4\mu + 1$ , par exemple) pour laquelle, d'une part,

$$\sum_{k=1}^{p-1} \left(\frac{k}{p}\right) c_k = 0,$$

et, d'autre part,  $\left(\frac{k}{p}\right) \psi\left(\frac{2k\pi}{p}\right) > o(k=1,2,\ldots,p-1)$ ; or ces deux propriétés sont manifestement incompatibles. Donc la fonction  $f_p(x)$  s'écarte le moins possible de zéro parmi toutes les fonctions considérées.

Il est très probable que les fonctions  $f_p(x)$  s'écartent le moins possible de zéro, non seulement entre celles qui satisfont à la relation

$$\sum_{p=1}^{k=1} {k \choose p} a_k = \frac{p-1}{\sqrt{p}},$$

mais aussi entre toutes celles qui satisfont à  $\sum_{k=1}^{p-1} |a_k| = \frac{p-1}{\sqrt{p}}$ . Quoi qu'il en soit,

pour la détermination de l'ordre de grandeur du maximum de la somme des modules des coefficients, il suffit maintenant de remarquer qu'on a d'une façon générale

$$\sum_{k=1}^{k=n} |a_k| < \sqrt{2n},$$

si  $\left|\sum_{k=1}^{k=n} a_k \cos (l_k x - \beta_k)\right| \le 1$ , où  $l_k$  sont des entiers quelconques.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur quelques méthodes de sommation et leur application à la série de Fourier. Note de M. T.-H. GRONWALL, présentée par M. Émile Picard.

1. Soient  $u_0 + u_1 + \ldots + u_n + \ldots$  une série quelconque, et  $s_n^{(r)}$  la moyenne  $n^{\text{teme}}$  de Cesàro d'ordre r de cette série, c'est-à-dire

$$s_n^{(r)} = \frac{1}{\mathbf{A}_n^{(r)}} \sum_{\lambda=0}^n \mathbf{A}_{n-\lambda}^{(r)} u_{\lambda},$$

οù

$$A_n^{(r)} = \frac{(r+1)(r+2)\dots(r+n)}{n!};$$

si, pour n infini, l'expression ( $\iota$ ) tend vers une limite s, la série donnée est dite sommable d'ordre r par la méthode de Cesàro.

Considérons, avec M. de La Vallée-Poussin (1), une autre expression moyenne, savoir

(2) 
$$V_n = u_0 + \sum_{\lambda=0}^n \frac{n(n-1) \dots (n-\lambda+1)}{(n+1)(n+2) \dots (n+\lambda)} u_{\lambda};$$

si  $\lim_{n = \infty} V_n = s'$  existe, nous dirons que la série donnée est sommable par la méthode de M. de La Vallée-Poussin avec la somme s'.

J'établis d'abord ce théorème, où nous supposerons r entier :

I. Si la série  $u_0 + u_1 + \ldots + u_n + \ldots$  est sommable d'ordre donné r par la méthode de Cesàro, elle l'est aussi par la méthode de M. de La Vallée-Poussin avec la même somme (s'=s).

La réciproque de cette proposition n'est pas vraie :

II. Il existe des séries sommables par la méthode de M. de La Vallée-Poussin, qui ne le sont plus par la méthode de Cesàro quelque grand que soit r.

Par exemple, la série  $1+x+\ldots+x^n+\ldots$  est sommable, avec la somme  $\frac{1}{1-x}$ , pour  $x \neq 1$  et  $|x| \leq 1$ , par chacune des deux méthodes, si l'on prend  $r \geq 1$  dans celle de Cesàro. Mais, pour |x| > 1 et  $\left|\frac{1+x}{2\sqrt{x}}\right| < 1$ , la

<sup>(1)</sup> Bulletin de l'Académie des Sciences de Belgique, 1908.

méthode de M. de La Vallée-Poussin donne encore la somme  $\frac{1}{1-x}$ , tandis que celle de Cesàro ne converge pour aucune valeur de r.

2. Soit f(x) une fonction absolument intégrable dans l'intervalle  $(-\pi + \ldots + \pi)$  et disons, avec M. de La Vallée-Poussin, que cette fonction admet, au point x, la dérivée généralisée  $f^{(r)}(x)$  d'ordre r si l'on a un développement de la forme

$$\frac{\frac{r-l}{2}-1}{\frac{1}{2}[f(x+h)+(-1)^rf(x-h)]} = \sum_{\lambda=0}^{\frac{r-l}{2}-1} f^{(l+2\lambda)}(x) \frac{h^{l+2\lambda}}{(l+2\lambda)!} + [f^{(r)}(x)+\omega(x,h)] \frac{h^r}{h!},$$

où l= o ou 1 selon que r est pair ou impair, et  $\lim_{h=a} \omega(x,h)=$  o.

Formons, pour la série de Fourier correspondant à f(x), les moyennes de Cesàro d'ordre r+1 et celles de M. de la Vallée-Poussin, lesquelles nous désignerons par  $s_n^{(r+1)}\{f(x)\}$  et  $V_n\{f(x)\}$  respectivement. Dans le travail cité, M. de la Vallée-Poussin fait voir que

(3) 
$$\lim_{n \to \infty} \frac{d^r}{dx^r} V_n |f(x)| = f^{(r)}(x)$$

en tout point où le membre droit existe. Je fais voir que

(4) 
$$\lim_{n=\infty} \frac{d^r}{dx^r} s_n^{(r+1)} | f(x)| = f^{(r)}(x),$$

de sorte que nous avons le théorème suivant, qui contient comme cas particulier, pour r = 0, un résultat bien connu de M. Fejér:

III. Lorsque la dérivée généralisée  $f^{(r)}(x)$  d'ordre r existe au point x, les dérivées  $r^{ièmes}$  des moyennes de Cesàro d'ordre r+1 de la série de Fourier de f(x) y convergent vers  $f^{(r)}(x)$ .

Du théorème III découle immédiatement, à l'aide de I, la proposition (3) de M. de La Vallée-Poussin, tandis que, en vertu de II, celle-ci ne suffit pas pour établir III. D'ailleurs, III cesse d'être vrai quand on y remplace l'ordre r + 1 par r.

Un travail étendu paraîtra dans un autre Recueil.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur une propriété de la fonction  $\xi(t)$  de Riemann. Note de M. B. Bouliguine, présentée par M. G. Humbert.

T.-J. Stieltjes (') a été conduit dans ses recherches sur les fractions continues à la classe remarquable de fonctions f(x), non identiquement nulles, telles que

$$\int_0^{\infty} x^n f(x) \, dx = 0 \qquad (n = 0, 1, 2, 3, \ldots).$$

Une telle fonction doit nécessairement changer de signe pour un nombre infini de valeurs réelles de la variable x.

M. Hardy, dans une Note récente (2), a démontré que la fonction  $\xi$  (t) de Riemann

$$\xi(t) = \frac{s(s-1)}{2} \pi^{-\frac{s}{2}} \Gamma\left(\frac{s}{2}\right) \zeta(s)$$

οù

$$s = \frac{1}{2} + t\iota$$

possède un nombre infini de racines réelles.

En se servant des intégrales établies par M. Hardy dans son travail, on s'assure aisément que la fonction  $\xi(t)$  appartient à la classe de fonctions indiquée plus haut.

En effet, de la formule de M. Hardy,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{t^{2p} \operatorname{ch} \frac{\pi t}{2} \xi(2t)}{\frac{1}{4} + 4t^{2}} dt = (-\tau)^{p} \frac{\pi}{4^{2p}} \cos \frac{\pi}{8} \qquad (p = 0, \tau, 2, 3, \ldots),$$

on déduit

$$\int_0^{\infty} \frac{\operatorname{ch} \frac{\pi t}{8} \xi\left(\frac{t}{2}\right) t^{2p}}{1+t^2} dt = (-1)^p \frac{\pi}{2} \cos \frac{\pi}{8} \qquad (p = 0, 1, 2, 3, \ldots),$$

et après des calculs faciles on parvient au résultat

$$\int_0^\infty t^{2p} \, \mathrm{ch} \frac{\pi t}{4} \, \xi(t) \, dt = 0 \qquad (p = 0, 1, 2, \ldots).$$

<sup>(1)</sup> Correspondance d'Hermite et de Stieltjes, t. II, Lettre 328.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 6 avril 1914.

Cette dernière formule, qui nous semble digne d'être signalée, met en évidence la propriété de  $\xi(t)$  d'avoir une infinité de zéros réels.

GÉODÉSIE. — Sur la compensation d'un quadrilatère. Note de M. F. La Porte, présentée par M. Ph. Hatt.

La solution généralement adoptée consiste à combiner les équations de condition relatives aux angles avec l'équation dite aux côtés, et à en déduire par la méthode des moindres carrés la valeur la plus probable des corrections à apporter aux angles observés.

On arrive ainsi à quatre équations entre les quatre coefficients arbitraires entrant dans les huit équations finales. La formation et la résolution de ces systèmes d'équations donnent lieu à des opérations assez longues et laborieuses. On obtient pour les inconnues des expressions algébriquement très compliquées et ne présentant, dans le cas général, aucun intérêt.

Au contraire, si l'on scinde en deux ces opérations en ne considérant d'abord que les équations aux angles, on arrive à un résultat d'une remarquable simplicité.

Soient  $A_1A_2$ ,  $B_1B_2$ ,  $C_1C_2$ ,  $D_1D_2$  les huit angles observés aux quatre sommets d'un quadrilatère ABCD supposé plan ou planifié par des corrections préalables apportées aux angles observés et  $\alpha_1\alpha_2$ ,  $\beta_1\beta_2$ ,  $\gamma_1\gamma_2$ ,  $\delta_1\delta_2$  les corrections nécessaires pour compenser ces angles; soient  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $\varepsilon_3$ ,  $\varepsilon_4$  les erreurs de fermeture des quatre triangles entre lesquels on peut décomposer le quadrilatère, l'une quelconque pouvant se déduire des trois autres, on a les trois équations de conditions indépendantes

(A) 
$$\begin{cases} \alpha_1 + \alpha_2 + \beta_1 + \delta_2 + \varepsilon_1 = 0, \\ \beta_2 + \gamma_1 + \gamma_2 + \delta_1 + \varepsilon_2 = 0, \\ \alpha_2 + \beta_1 + \beta_2 + \gamma_1 + \varepsilon_3 = 0. \end{cases}$$

Les calculs ordinaires de la méthodes des moindre carrés conduisent finalement pour les huit inconnues  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ ,  $\delta_1$ ,  $\delta_2$ , au système de valeurs suivant :

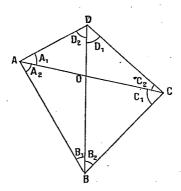
(B) 
$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \delta_2 = -\frac{1}{8}(3\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - 2\varepsilon_3), \\ \alpha_2 &= \beta_1 = -\frac{1}{8}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2 + 2\varepsilon_3), \\ \beta_2 &= \gamma_1 = -\frac{1}{8}(-\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + 2\varepsilon_3), \\ \gamma_2 &= \delta_1 = -\frac{1}{8}(\varepsilon_1 + 3\varepsilon_2 - 2\varepsilon_3), \end{aligned}$$

On voit que les corrections cherchées sont égales deux à deux, les angles à la base de chacun des quatre triangles ayant leur sommet au point de croisement des diagonales étant affectés de corrections identiques, en supposant, bien entendu, que les angles observés aient des poids égaux.

Le calcul de ces corrections par les formules (B) est du reste très simple, à peine plus compliqué que dans le cas du triangle.

Il reste maintenant à tenir compte de l'équation aux côtés.

Si, en partant d'un des côté du quadrilatère, AB par exemple, on cherche les positions des deux autres sommets en se servant des angles compensés par les formules (B), on arrive pour chacun de ces sommets à trois positions



qui diffèrent suivant la *voie* suivie pour y arriver. Ainsi, pour aboutir au point C, on peut se servir du triangle ABC (point 1), ou des triangles successifs ABD et ADC (point 2), ou des triangles successifs ADB et BDC (point 3).

Conformément au procédé général indiqué par M. l'ingénieur hydrographe en chef Hatt, nous porterons ces trois points par leurs coordonnées rectangulaires sur un graphique à grande échelle. Si les erreurs de fermeture sont faibles, et si le quadrilatère est bien disposé pour la détermination des points C et D (condition que nous supposons réalisées a priori) les trois points ainsi obtenus pour chacun des sommets seront voisins les uns des autres, et il sera facile de choisir à vue la position la plus probable du point cherché, position qui, si les angles observés ont le même poids, coıncide avec le centre de gravité du triangle formé par les points 1, 2, 3.

Le calcul de ces trois points peut se faire, soit par l'ancienne méthode du triangle, soit par celle du point rapproché de M. Hatt.

Le calcul par triangle se fait assez rapidement : plusieurs logarithmes sinus sont communs aux différents triangles, et, par suite de la compensation angulaire déjà effectuée, les gisements des côtés sont rigoureusement

les mêmes, quelle que soit la voie suivie. En outre, la vérification est obtenue sur le graphique lui-même; il est fàcile de voir en effet que le triangle des trois points pour chaque sommet doit reproduire les angles observés à ce sommet ou leurs suppléments.

La méthode précédente a été utilisée récemment pour la mesure des bases de vitesse de Lorient.

Le même procédé peut s'appliquer à la compensation d'un polygone quelconque. Il suffit de compenser les angles par la méthode des moindres carrés, abstraction faite des équations aux côtés. On calcule ensuite les positions correspondant aux différentes voies par lesquelles on peut aboutir à chaque sommet, et l'on compense graphiquement les polygones formés par ces différentes positions.

PHYSIQUE. — Étude thermo-électrique des mixtes sélénium-antimoine.

Note de M. H. Pélabon, présentée par M. E. Bouty.

Nous avons déjà trouvé, par l'étude de la fusibilité et par l'examen métallographique (¹) des mixtes sélénium-antimoine, qu'il n'existe qu'une seule combinaison de ces deux éléments : le séléniure Sh² Se³. L'étude des mêmes mélanges au point de vue thermo électrique nous a conduit au même résultat; elle nous a aussi permis de faire certaines remarques intéressantes que nous nous proposons de signaler dans cette Note.

Des barreaux d'antimoine ou de mélanges de composition connue de sélénium et d'antimoine sont préparés, en aspirant ces corps préalablement fondus, dans des tubes en verre peu fusible.

Sans séparer la baguette obtenue du tube de verre qui l'entoure, on soude à chacune de ses extrémités un fil de platine.

Le barreau étant disposé verticalement, on maintient la soudure inférieure à une température constante; l'autre soudure, disposée suivant l'axe d'un petit four électrique à résistance de nickel, peut être portée à des températures croissantes mesurées à l'aide d'une pince: platine, platine iridié. Avec ce dispositif, on peut, sans inconvénient, amener la température de la soudure chaude à des valeurs supérieures au point de fusion des corps étudiés.

Dans toutes nos expériences la soudure froide a été maintenue à 11°.

Avec l'antimoine pur on observe que la force électromotrice thermoélectrique croît constamment quand la température de la soudure chaude

<sup>(1)</sup> H. Pelabon, Sur la métallographie du système Sb Se (Comptes rendus t. 153).

1670

s'élève. La courbe

(1) 
$$\mathbf{E}_{11}^{t}[\operatorname{Sb} \operatorname{Pt}] = f(t)$$

est très régulière.

Le pouvoir thermoélectrique:

$$P_t[Sb Pt] = \frac{df(t)}{dt},$$

qui croît d'abord linéairement avec la température jusqu'à 350°, diminue ensuite et devient constant un peu au-dessus de la température de fusion de l'antimoine (632°). On n'observe aucune discontinuité dans la courbe (1) au point correspondant à la fusion de l'antimoine. La force électromotrice thermo-électrique à cette température est de 0,0297 volt. Le pouvoir thermo-électrique maximum pour 350° a pour valeur 0,000052. Le pouvoir thermo-électrique constant de l'antimoine liquide est 0,000021. Les expériences n'ont pu être continuées au delà de 750°, car vers cette température le platine s'allie brusquement à l'antimoine et la soudure est détruite.

Les alliages qui renferment moins de 1<sup>at</sup> de sélénium pour 1<sup>at</sup> d'antimoine donnent des résultats analogues; pour toutes les températures inférieures au point de fusion, les courbes  $\mathbf{E} = f(t)$  sont pratiquement superposées. Les portions de ces courbes qui correspondent à l'état liquide sont des droites parallèles de coefficient angulaire 0,000021.

Ces résultats s'expliquent, puisque, comme nous l'avons montré, les mélanges considérés sont formés de deux phases ayant à peu près la même densité, l'une de ces phases étant très riche en antimoine.

Pour les mixtes plus riches en sélénium, les deux phases font place à une seule; les courbes  $\mathbf{E} = f(t)$  n'ont plus même allure. La force électromotrice thermo-électrique passe par une valeur maxima pour une température voisine du point de solidification finissante.

Le pouvoir thermo-électrique de ces mixtes à l'état liquide est négatif; il commence par croître en valeur absolue quand la température croît, demeure constant, puis décroît. La valeur absolue maxima augmente rapidement quand la teneur en sélénium augmente. Ainsi:

Avec le mélange de 
$$Sb + Se$$
 le pouvoir maximum est 0,0000375  
"  $43Sb + 57Se$  " 0,0001700  
"  $41Sb + 59Se$  " 0,0002400

Avec le mélange 41 Sb + 59 Se qui se rapproche le plus du composé Sb<sup>2</sup> Se<sup>3</sup> la force électromotrice thermo-électrique s'annule vers 710°.

Pour le composé  $Sb^2Se^3$  la courbe E = f(t) est bien différente. Alors que, pour tous les mélanges étudiés ci-dessus, les courbes coïncident avec celle de l'antimoine ou sont situées au-dessous, pour le séléniure  $Sb^2Se^3$  la courbe est située bien au-dessus de celle de l'antimoine, tellement que les ordonnées des points de cette courbe sont plus de dix fois supérieures aux ordonnées correspondantes de la courbe de l'antimoine. Le Tableau suivant donne quelques-unes des forces électromotrices thermo-électriques pour les deux couples  $Sb/Pt - Sb^2Se^3/Pt$ , la soudure froide étant à 11°.

Température		
de la soudure chaude.	E[Sb/Pt].	$E$ [ $Sb^2 Se^3/Pt$ ].
162	volt 0,007 t	volt 0,123
270	0,0128	0,197
3 <del>7</del> 6	0,0189	0,272
518	0,0256	0,364
63o	0,0297	0,401
645	0,0302	0,402
. 687	0,0310	0,402
711	0,0315	0,403
824	· »	0,398
884	»	0,392

On voit aussi par ce Tableau que la force électromotrice du couple  $\mathrm{Sb^2Se^3/Pt}$  passe par un maximum pour  $t=700^\circ$  environ. Ce maximum est du reste peu accentué.

Enfin, pour les mélanges plus riches en sélénium que Sb<sup>2</sup>Se<sup>3</sup>, les forces électromotrices thermo-électriques présentent un maximum très net et (pour l'état solide) sont du même ordre de grandeur que celles du couple Sb<sup>2</sup>Se<sup>3</sup>/Pt.

Cette étude montre en somme que le composé défini Sb<sup>2</sup>Se<sup>3</sup> est nettement mis en évidence par la variation brusque du pouvoir thermo-électrique. Celui-ci prend à toutes les températures une valeur plus de dix fois supérieure au pouvoir thermo-électrique des mélanges qui ne diffèrent qu'excessivement peu du composé par une plus faible teneur en sélénium. Elle fait voir en outre que le séléniure d'antimoine, comme du reste d'autres séléniures métalliques que nous avons étudiés, à l'état solide, a un pouvoir thermo-électrique très grand. Enfin, il nous a été possible de constater que le pouvoir thermo-électrique ne subit pas de changement brusque au moment de la fusion de l'un des éléments du couple.

CHIMIE. — Le sulfocyanure d'uranyle. Note de M. PAUL PASCAL, présentée par M. H. Le Chatelier.

L'étude du sulfocyanure d'uranyle ne paraît pas avoir tenté beaucoup les chimistes, et nous étions réduits jusqu'ici à nous contenter des quelques indications données par Skey (') qui, sans faire aucune analyse, prétendait avoir extrait ce sel, par l'éther, d'une solution de sulfocyanure alcalin mêlé d'azotate d'urane. Nous avons été amené à reprendre son étude au cours de recherches sur les sels complexes de l'uranium.

Sulfocyanure d'uranyle. — Le sel neutre a été préparé en mélangeant à froid deux solutions équimoléculaires de sulfate d'uranyle et de sulfocyanure de baryum; après filtration, le liquide rouge obtenu a été abandonné dans le vide sulfurique.

Le résidu de l'évaporation reste quelques jours à l'état de masse poisseuse rouge foncé, puis cristallise en quelques heures en houppes d'aiguilles d'un jaune orangé clair, correspondant à la formule

$$UO^{2}(CNS)^{2} + 8H^{2}O$$
,

car elles contiennent ou donnent:

Ce sel est extraordinairement déliquescent; une trace d'eau le dissout; il est également très soluble dans l'alcool éthylique, l'acétone, l'alcool amylique et l'éther; ces deux derniers liquides l'extraient de ses solutions aqueuses.

Les dissolutions du sel présentent, à toute concentration, les caractères des sulfocyanures et des sels d'urane, et d'ailleurs, dans l'eau, le sel est fortement ionisé, car une solution contenant 0,122 molécule-gramme par litre se congèle à —0°,564; l'abaissement cryoscopique étant 2,5 fois supérieur à la valeur normale. Signalons enfin que l'échauffement à 100° provoque une hydrolyse non équivoque; le liquide dégage une odeur nette d'acide sulfocyanique, en même temps qu'il rougit un peu.

<sup>(1)</sup> SKEY, Chemical News, t. XVI, p. 201.

Sulfocyanure basique. — L'addition de pyridine diluée à une solution de sulfocyanure provoque au début la formation d'un précipité qui se redissout bientôt, surtout si la liqueur est diluée; seule, une dose relativement massive de la base organique donne un précipité permanent. Cette réaction, commune d'ailleurs à tous les sels d'urane, est due à l'hydrolyse facile de l'uranate de pyridine, et nous y reviendrons ailleurs. Mais dans le cas présent, il arrive souvent qu'une solution, contenant juste la quantité de pyridine nécessaire à l'apparition d'un précipité, donne lieu à un dépôt cristallin d'un sulfocyanure basique, inévitablement souillé d'un peu d'uranate de pyridine, et dont la formule est

$$5 \text{UO}^2 (\text{CNS})^2 + \text{UO}^3 + n \text{H}^2 \text{O}.$$

Sulfocyanures doubles. — L'addition d'un sulfocyanure métallique à la solution du sel d'uranyle permet presque toujours d'obtenir par évaporation un ou plusieurs sels doubles bien cristallisés, mais très déliquescents. Leur teinte, en général orangé clair, va quelquesois jusqu'au rouge presque noir, comme il arrive pour les dérivés ferriques.

En particulier, nous citerons les multiples sels doubles donnés par les métaux alcalins

$$UO^{2}(CNS)^{2} + 3NH^{4}CNS + 6H^{2}O,$$
  
 $UO^{2}(CNS)^{2} + 5NH^{4}CNS + 2H^{2}O$ 

et les sels analogues de potasse.

Par contre, on n'obtient qu'une série de sels doubles avec les métaux alcalino-terreux, par exemple

$$UO^2(CNS)^2 + Ba(CNS)^2 + 6H^2O$$
, etc.

Tous ces composés sont extrêmement solubles dans l'eau, solubles dans l'acétone, l'alcool amylique, l'éther; mais presque toujours les solutions organiques sont instables; le sel double s'y décompose peu à peu, et seul reste dissous le sulfocyanure d'uranyle.

Aucun de ces sels doubles ne présente en solution aqueuse les caractères d'un sel complexe, même en présence d'un excès de sulfocyanure alcalin. En particulier, nous avons vérifié que l'addition progressive d'un sulfocyanure alcalin à une solution du sel d'urane provoque un abaissement régulier du point de congélation, rigoureusement identique à celui qu'on observerait en dissolvant dans l'eau pure les mêmes doses croissantes de sel.

A ce point de vue, le sulfocyanure d'urane se distingue nettement du cyanate qui, nous l'avons montré, est capable de donner des complexes,

facilement décomposables sans doute, mais cependant nettement saisssables. Ainsi, comme nous l'avons déjà signalé ('), le sulfocyanure occuperait, avec le sulfate, le dernier rang dans la liste, par ordre de stabilité, des sels d'urane susceptibles de donner des composés complexes.

CHIMIE PHYSIQUE. — Échange de matière entre un liquide ou un solide et sa vapeur saturée. Note de M. R. MARCELIN, présentée par M. Lippmann.

- I. Au point de vue de la théorie cinétique l'équilibre, entre un liquide et sa vapeur, n'est pas un véritable équilibre mais plutôt un état stationnaire : d'une part le liquide abandonne C molécules par seconde, d'autre part il en capte un même nombre C au gaz qui le surmonte. Dès qu'on veut poursuivre et préciser cette conception on se trouve arrêté, n'ayant aucune idée sur l'importance des échanges mutuels qui se poursuivent entre les deux phases en présence. L'étude des vitesses d'évaporation peut permettre de préciser nos idées sur ce point.
- II. Limite supérieure des vitesses d'évaporation. J'établirai en premier lieu qu'on peut à toute température déterminer une limite supérieure que ne sauraient dépasser les vitesses d'évaporation dans le vide. On obtiendra cette limite en admettant qu'un liquide placé en présence de sa vapeur saturée s'empare de toutes les molécules qui viennent le toucher, quitte à en libérer un nombre égal.

Considérons un gaz formé par des molécules de masse m, de vitesse moyenne u, au nombre de n par unité de volume. Un raisonnement simple utilisé en théorie cinétique montre qu'on a :

1º Pour la pression

$$P = \frac{1}{3} nmu^2;$$

2º Pour le nombre de chocs sur une paroi de 1ºm² de surface

$$C = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} \, \frac{nu}{4}.$$

De ces relations on déduit

$$C = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{8 \, \mathrm{P}n}{\pi \, m}}.$$

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 157, 1913, p. 932, et Bull. Soc. chim., 4° série, t. XIII, p. 1089, et l. XV, p. 11.

En multipliant haut et bas sous le radical par le produit NV du volume moléculaire V . par le nombre N de molécule par molécule-gramme, on a

$$C = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{8 P N n V}{\pi m N V}}.$$

Mais nV = N, mN = M (masse moléculaire) et  $V = \frac{RT}{P}$ 

Dès lors, on a aussi

$$C = \frac{PN}{4} \sqrt{\frac{8}{\pi MRT}}.$$

Si donc un liquide se trouve en présence de sa vapeur saturée à la pression P, on peut être assuré qu'il échangera au plus en une seconde par unité de surface un nombre de molécules C donné par l'expression précédente. Placé dans le vide il abandonnera encore ces C molécules et disparaîtra en laissant évaporer par seconde et unité de surface un nombre de molécules-grammes au plus égal à

$$X = \frac{C}{N} = \frac{P}{4} \sqrt{\frac{8}{\pi MRT}}.$$

Si d est la densité du liquide on a pour la hauteur évaporée pendant l'unité de temps

$$V = \frac{XM}{d} = \frac{P}{4d} \sqrt{\frac{8M}{\pi RT}} = 4,38. \text{ to}^{-5} \frac{P}{d} \sqrt{\frac{M}{T}}.$$

III. Échange de matière entre un liquide ou un solide et sa vapeur saturée.
Si le liquide doit être touché par λ molécules gazeuses avant d'être capable d'en prendre une, la vitesse d'évaporation dans le vide sera seulement

$$\rho = \frac{\mathbf{V}}{\lambda}$$

V est facile à calculer; dans une Note précédente (') j'ai donné, pour quelques corps et à diverses températures, les valeurs de  $\nu$  déterminées expérimentalement. Nous sommes donc en mesure de calculer  $\lambda = \frac{V}{\rho}$ .

## IV. Résultats expérimentaux :

	Nitrobenzine (	(liquide).	
--	----------------	------------	--

Température	40°-	45°.	50°.	55°.	60°.	65°.
λ	15	10	7,5	6	4,8	4

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, mai 1914.

		Naph	htaline (:	solide).			
Température	40°.	45°.	50°.	55°.	60°.	65°.	70°.
λ	28	20	16	13	10,8	9	7,4
		1	ode (soli	de).			
Température.	40°.	45°.	50°.	55°.	60°.	65°₊	70°.
λ	18	13	10.2	8.4	7	5.8	4.8

V. Conclusions. — Ainsi les emprunts de matière faits par la phase condensée à sa vapeur sont d'autant moins importants que la température est plus basse; il est assez vraisemblable qu'à froid les molécules de vapeur rebondissent toutes sur la phase condensée et qu'au contraire elles sont presque toutes captées à chaud.

Autant qu'il soit permis de conclure de la comparaison d'un corps liquide avec deux corps solides, il apparaît que, dans des conditions comparables, les échanges de matière entre phase condensée et vapeur sont plus intenses dans le cas d'un liquide que dans le cas d'un solide. Ce point sera examiné ultérieurement avec plus de détails: j'ai entrepris de mesurer, pour un même corps et dans les mêmes conditions, les vitesses d'évaporation du solide et du liquide surfondu.

CHIMIE GÉNÉRALE. — Sur les écarts de poids atomiques obtenus avec le plomb provenant de divers minéraux. Note de M. Maurice Curie, présentée par M. Charles Moureu.

La théorie des transformations radioactives appliquée à l'étude des familles des radioéléments a permis de prévoir que, dans toutes ces familles, les poids atomiques des derniers termes d'évolution sont voisins de 207. M. Boltwood a déjà émis anciennement l'hypothèse que le plomb est le terme final de transformation du radium. D'autre part, l'étude du mécanisme des transformations a conduit MM. Soddy et Fajans à assigner à chaque radioélément une place déterminée dans le système de classification périodique; dans les deux dernières rangées de ce système les radioéléments viennent se classer par groupes, une même case étant occupée par plusieurs éléments dont les poids atomiques peuvent différer de plusieurs unités,

mais dont les propriétés chimiques et électrochimiques paraissent identiques.

En particulier, on est amené a envisager que chacune des familles uranium, radium, thorium, actinium aboutit à des éléments inactifs qui occupent tous la même case que le plomb, mais avec des poids atomiques un peu différents. On prévoit notamment pour le plomb provenant du thorium un poids atomique un peu plus élevé que celui du plomb commun (provenant de la galène); celui du plomb provenant de l'uranium serait au contraire moins élevé, l'écart pouvant dans les deux cas être voisin d'une unité. De sorte que le plomb commun pourrait être envisagé soit comme mélange des deux précédents, soit comme espèce distincte. Il est évidemment très important d'acquérir la preuve expérimentale que de telles différences existent réellement : on confirmerait ainsi les prévisions théoriques relatives au classement et à la transformation des radioéléments; d'autre part, on pourrait étendre les conclusions à des éléments inactifs différents du plomb, dont certains pourraient être également considérés comme des mélanges de plusieurs corps de poids atomiques très voisins et de propriétés chimiques à peu près identiques.

Dans ce travail, poursuivi depuis un an, je me suis proposé de comparer les poids atomiques du plomb extrait de différents minerais. A la suite d'une Communication sur le même sujet que vient de faire M. Hönigschmidt à la Société de Chimie physique, je suis amené à publier les résultats obtenus bien que le travail ne soit pas complètement achevé.

J'ai cherché à comparer le plomb des minerais d'uranium exempts de thorium à celui des minerais de thorium exempts d'uranium. J'ai employé la pechblende, la carnotite, l'yttro-tantalite qui contiennent de l'uranium et des quantités négligeables de thorium, la monazite qui contient du thorium et relativement très peu d'uranium, enfin la galène qui ne contient ni uranium ni thorium.

Purification. — Les carbonates insolubles bruts provenant du minerai sont soumis à une fusion au cyanure de potassium afin d'éliminer l'excès d'alcalino-terreux. Le lingot obtenu est dissous dans l'acide azotique; on effectue ensuite la série des opérations suivantes :

- 1º Précipitation du sulfate de plomb;
- 2º Transformation du sulfate en carbonate par le carbonate d'ammonium, puis du carbonate en nitrate; dans la dissolution, on précipite le cuivre et l'argent par des lames de plomb pur;
  - 3º Reprécipitation du sulfate;
  - 4º Electrolyse du nitrate provenant de ce dernier sulfate;

5º L'oxyde ainsi obtenu est transformé en nitrate (réduction au cyanure et attaqué par l'acide nitrique). Ce nitrate est transformé en nitrate basique par calcination partielle dans une capsule de quartz et reprise par l'eau; la calcination doit être assez avancée afin qu'il reste toujours un excès d'oxyde insoluble qu'on rejette par filtration. Le nitrate basique est transformé en nitrate neutre par addition d'acide nitrique, puis on reproduit une deuxième fois la transformation en nitrate basique;

6º On transforme en nitrate neutre et l'on effectue deux cristallisations de ce nitrate,

par différence de solubilités à chaud et à froid.

7º En dernier lieu, on précipite le carbonate de plomb par le carbonate d'ammonium; on fait une réduction au cyanure; le lingot obtenu est refondu sous le cyanure.

Il est beaucoup plus difficile d'obtenir un plomb rigoureusement pur en partant de minerais radioactifs qu'en partant de la galène, et cela par suite de la très grande complexité des minerais, surtout de la pechblende. De plus, on n'a pas de moyen de contrôle précis pour la présence de traces d'impuretés: l'analyse chimique fait évidemment défaut et même la spectrographie ne semble pas suffisante.

La meilleure garantie de pureté consiste à retrouver, pour chacun des plombs différents, le même poids atomique après une nouvelle purification. C'est à cette condition que répondent les deux nombres indiqués pour chaque minerai (sauf pour la carnotite).

Méthode de détermination du poids atomique. — 5<sup>5</sup> de plomb sont pesés dans un vase de quartz; on attaque par l'acide nitrique non étendu; on obtient ainsi par évaporation au bain-marie des cristaux de nitrate de très faibles dimensions. Ces cristaux, triturés, sont portés à l'étuve à 145°-150° pendant 2 heures; puis on effectuait la pesée. On constatait qu'une remise à l'étuve, même de plusieurs heures, donnait les mêmes nombres.

Cette méthode a été préconisée par Stas. Théoriquement moins précise que celle au chlorure, elle a sur elle l'avantage de nécessiter bien moins de manipulations de la substance. On s'attachait, en outre, à opérer toujours dans les mêmes conditions, les valeurs relatives étant pour la question d'un intérêt plus grand que les valeurs absolues. Voici les résultats obtenus:

<b>.</b>				Moyenne.
Pechblende	206,60	206,68		206,64
Carnotite	206,38	206,34		206,36
Yttrio-tantalite	206,49	206,59	206,55	206,54
Monazite	207,06	207,10		207,08
Galène	206,08	207,04		207,01

Le poids atomique obtenu pour le plomb de la galène est en bon accord avec celui actuellement adopté, tandis que le poids atomique du plomb des minerais d'uranium est nettement inférieur et que la monazite donne un nombre légèrement supérieur. Les résultats, en principe conformes à la théorie, devront être complétés et confirmés avant d'être considérés comme définitifs (¹).

CHIMIE MINÉRALE. — Action du brome sur les hydroxydes de lanthane et des didymes. Note de M. Philip-E. Browning, présentée par M. A. Haller.

En 1909 nous avons montré M. Roberts et moi (2) qu'en traitant par le brome les hydroxydes des terres du groupe cérique, en suspension dans une solution étendue de potasse ou de soude, toutes les terres entrent en solution à l'exception de l'oxyde cérique.

Nous avons observé que les hydroxydes exempts de cérium se dissolvent dans la solution de brome avec des vitesses inégales (3) et c'est pour le lanthane que cette vitesse est la plus grande.

Je me suis proposé d'établir sur cette propriété une méthode de séparation du lanthane d'avec les didymes.

Pour juger du progrès des séparations, j'ai fait trois solutions types de néodyme contenant respectivement dans le même volume d'eau (20°<sup>m³</sup>) les quantités d'oxyde : o<sup>g</sup>, 25 pour la première (n° 1); o<sup>g</sup>, 05 pour la deuxième (n° 2); o<sup>g</sup>, 01 pour la troisième (n° 3). Ces solutions types étaient examinées au spectroscope sous la même épaisseur (3<sup>cm</sup>), ainsi que les solutions dont le spectre d'absorption était comparé au leur. Le spectre de la troisième solution type était à peine visible et le spectre du néodyme ne pouvait être observé, dans les conditions de l'observation, pour des solutions de concentration plus faible.

Un premier mélange de terres cériques, exemptes de cérium, dont le spectre correspond à celui de la solution type n° 1 a été traité par l'eau de brome. Les liqueurs filtrées, riches en lanthane, présentaient nettement le spectre du néodyme. Cette liqueur fut précipitée par l'acide oxalique et les oxalates furent transformés en oxydes, par calcination; o<sup>g</sup>, 5 de ces oxydes, dissous dans 20<sup>cm²</sup> et examinés sous 3<sup>cm</sup> d'épaisseur, donnaient un spectre de néodyme correspondant à la solution type n° 2.

<sup>(1)</sup> Une détermination, faite sur le plomb de la pechblende seulement, a donné à M. Hönigschmidt un résultat très voisin du mien.

<sup>(2)</sup> Zeitschr. f. angew. Ch., t. LXIV, p. 302; Amer. g. Sci., t. XXIX, p. 45.

<sup>(3)</sup> Hauser et Wirth ont observé une action semblable en traitant les terres cériques par le chlore et l'eau oxygénée (Zeitschr. anal. Ch., t. XLVIII, p. 679).

Un second traitement analogue sur ces oxydes donna un produit plus riche encore en lanthane, et dont le spectre correspondait à celui de la solution type n° 3.

En traitant de nouveau ces derniers oxydes par l'eau de brome, le spectre du néodyme était à peinc visible dans les conditions ci-dessus mentionnés, lorsque o<sup>5</sup>,5 de produit fut soumis à l'examen spectral.

Les mesures magnétiques ont confirmé les observations spectroscopiques. J'ai comparé ensuite cette méthode nouvelle à celle d'Auer von Lœlsbach qui consiste à soumettre à la cristallisation fractionnée les nitrates doubles du type M(NO³)³, 2NH⁴NO³.4H²O, et qui est actuellement considérée comme la meilleure pour l'extraction du lanthane. Après 10 tours de fractionnements, portant sur 10 fractions, les cristaux de tête étaient sensiblement incolores; o⁵, 5 des oxydes correspondants ont donné, dans les conditions d'observation précisées précédemment, un spectre plus intense que celui de la solution type n° 3.

Le mélange de terres cériques qui m'avait servi dans les expériences précédentes contenait très peu de praséodyme et énormément de lanthane et de néodyme.

J'ai répété ces diverses expériences avec des terres très riches en praséodyme. Dans ce cas encore, après trois traitements par le brome, j'ai obtenu des lanthanes moins riches en praséodyme que par la méthode de Lœlsbach, après 10 tours de cristallisation.

Les quantités de lanthane obtenues dans les deux cas étaient comparables relativement aux quantités de terres brutcs d'où j'étais parti.

Une comparaison plus approfondie de ces deux méthodes m'a convaincu que si, au début des traitements, la méthode du brome donne des résultats incomparablement plus rapides, celle de Lælsbach donne, à la fin, de meilleurs résultats.

CHIMIE ORGANIQUE. — Action de l'amidure de sodium sur quelques dicétones 1.5. Note de M. ÉDOUARD BAUER, présentée par M. A. Haller.

Nous avons montré dans un travail précédent (') que les dicétones 1.6 et 1.7 du type du dibenzol-1.4-butane et du dibenzolpentane se cyclisaient sous l'influence de l'amidure de sodium en donnant naissance à des dérivés

<sup>(1)</sup> Ed. Bauer, Comptes rendus, t. 156, 1913, p. 1470 et 1684; Ann. de Chim., ge série, t. I, 1914, p. 342 et suivantes.

cyclopenténiques et cyclohexéniques. Il nous a paru intéressant d'étudier l'action de cet agent sur les dicétones 1.5 du type du dibenzoyl-1.3-propane.

Les expériences ont porté sur le dibenzoyl-1.3-propane, préparé par l'action du chlorure de glutaryle sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium (¹), et sur la benzaldiacétophénone ou dibenzoyl-1.3-phényl-2-propane, obtenu en condensant de l'aldéhyde benzoïque avec de l'acétophénone au moyen de soude alcoolique (²).

Lorsqu'on fait réagir 2<sup>mol</sup> d'amidure de sodium sur une solution éthérée, benzénique ou toluénique, de 1<sup>mol</sup> de dibenzoyl-1.3-propane, il se forme un précipité rouge brique et il se dégage, suivant le solvant employé de 1 à 1 d mol d'ammoniac. En traitant le produit de réaction par de l'eau, on régénère intégralement la matière première inaltérée.

L'amidure de sodium transforme donc le dibenzoylpropane en un dérivé disodé

$$C^6H^5-C(ONa)=CH-CH^2-CH=C(ONa)-C^6H^5.$$

La réaction n'est cependant pas intégrale.

En ajoutant à ce dérivé disodé obtenu, au sein du toluène, 2<sup>mol</sup> d'iodure de méthyle, il y a réaction vive et le précipité rouge se transforme en un précipité blanc d'iodure de sodium. En décomposant le produit de la réaction par l'eau glacée on obtient une huile qui, distillée sous pression réduite, nous a donné:

- · 1º Une fraction bouillant vers 225° sous 12mm;
  - 2º Une fraction bouillant à 232°-235° sous 12mm;
- 3° Une quantité très importante de résines distillant au-dessus de 300°.

La deuxième fraction répond à la formule C'BH20O2 et constitue donc le dérivé diméthylé du dibenzoylpropane ou dibenzoyl-2.4-pentane

$$C^6H^5-CO-CH(CH^3)-CH^2-CH(CH^3)-CO-C^6H^5.$$

C'est une huile incristallisable, ne formant pas de semicarbazone et distillant vers 230°-233° sous 12<sup>mm</sup> en se polymérisant partiellement.

Le dibenzoyl-1.3-propane se comporte donc, vis-à-vis de l'amidure de sodium, comme une acétophénone, sans toutefois se laisser alcoyler avec la même facilité.

· Action de l'amidure de sodium sur la benzaldiacétophénone

$$[C^6H^5-CO-CH^2]^2CHC^6H^5.$$

.(1) Auger, Ann. de Chim. et de Phys., 6e série, t. XXII, 1891, p. 358.

<sup>(2)</sup> V. Kostanecki et Rossbach, Ber. d. d. chem. Ges., t. XXIX, 1896, p. 1493.

C. R., 1914, 1" Semestre. (T. 158, Nº 23.)

En faisant réagir 2 molécules d'amidure de sodium sur une solution benzénique ou toluénique d'une molécule de cette dicétone, il se dégage 1<sup>mol</sup>, 5 d'ammoniac, et en décomposant le produit de réaction par de l'eau, on régénère intégralement la dicétone inaltérée. En présence d'amidure de sodium, la benzaldiacétophénone se transforme donc comme le dibenzoyl-1.3-propane en un dérivé disodé.

En ajoutant à la solution toluénique de ce dérivé disodé la quantité correspondante d'iodure de méthyle, on observe une réaction assez vive avec formation d'iodure de sodium. Après décomposition par de l'eau glacée acidulée, la solution toluénique, convenablement lavée, laisse déposer de petites aiguilles blanches, insolubles dans le toluène, le benzène, l'alcool, l'acétone et l'êther, solubles dans le chloroforme, d'où l'êther les précipite en fines aiguilles fondant sur le bloc Maquenne à 3310 en se sublimant. Ce produit, qui n'est altéré ni par l'acide sulfurique à froid, nî par la soude, ne fixe pas de brome en solution chloroformique et répond à la formule C<sup>23</sup>H<sup>20</sup>O<sup>2</sup>. Il est vraisemblablement constitué par un polymère de la benzaldiacétophénone.

La solution toluénique, séparée de ces cristaux, est ensuite évaporée au bain-marie sous pression réduite et l'huile restante est distillée dans un bain métallique sous un vide de 3<sup>mm</sup>. On obtient ainsi :

1º A 75º un liquide mobile constitué par de l'éthylphénylcétone;

2º Entre 130º-135º une petite quantité d'acide benzoïque;

3º De 165º-170º une huile assez épaisse constituée par de la henzal-

propiophénone;

4º Un résidu huileux, très épais qui, dissous dans l'éther, a laissé déposer des aiguilles fondant à 137º à côté de quelques cristaux brillants, fondant à 160°.

Les cristaux fondent à 137° cristallisant dans l'alcool en belles aiguilles assez solubles dans ce solvant à chaud, peu solubles à froid, très solubles dans le chloroforme et insolubles dans l'éther. Ils répondent à la formule C<sup>23</sup>H<sup>18</sup>O et peuvent être envisagés comme de la benzaldiacétophénone déshydratée.

Enfin le produit fondant à 160° répond à la formule C25 H24 O2, formule

qui correspond à la benzaldiacétophénone diméthylée.

En partant de 50<sup>5</sup> de benzaldiacétophénone, nous avons obtenu 17<sup>5</sup> d'éthylphénylcétone, environ 20<sup>5</sup> de benzalpropiophénone, 3<sup>5</sup> du produit fondant à 331°, 2<sup>5</sup>,5 de celui fondant à 137° et quelques décigrammes des prismes fondant à 160°.

Les produits principaux de la réaction sont donc l'éthylphénylcétone et la benzalpropiophénone. Ces deux composés ne peuvent s'être formés que par scission de la diméthylbenzaldiacétophénone provenant de la méthylation du dérivé disodé de la benzaldiacétophénone :

$$CH^{5}-CO-CH(CH^{3})-CH(C^{6}H^{5})-CH(CH^{3})-CO-C^{6}H^{5}$$

$$=C^{6}H^{5}-CO-CH^{2}-CH^{3}+C^{6}H^{5}-CH=C(CH^{3})-CO-C^{6}H^{5}.$$

Cette réaction se produit avec des rendements de 83 pour 100 en éthylphénylcétone.

Ce dédoublement se rapproche de ceux de la benzaldiacétophénone et de la benzamarone qui, distillées, se dédoublent, la première en benzalacétophénone et acétophénone, la seconde en benzaldesoxybenzoïne et desoxybenzoïne.

Dans le cas étudié plus haut, le dédoublement a dû se faire lors de la formation du dérivé diméthylé de la benzaldiacétophénone, car la distillation sous 3<sup>mm</sup> à une température ne dépassant pas 140° n'a pu provoquer cette scission.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur la susceptibilité des lactones éthyléniques de fixer les composés méthyléniques sodés. Note de M. MILIVOYE LOSANITCH, présentée par M. A. Haller.

Dans des recherches antérieures ('), j'ai montré que les lactones saturées de la série aliphatique se comportent en présence de l'alcoolate de sodium à l'égard des aldéhydes aromatiques comme des éthers-sels, car ils se condensent facilement en donnant des produits semblables à ceux de la réaction Perkin-Claisen. Cette ressemblance entre les éthers-sels et les lactones se retrouve chez leurs dérivés éthyléniques. J'ai trouvé que les lactones non saturées, par suite de leur fonction, sont susceptibles de fixer une molécule des composés méthyléniques sodés, comme le font les corps possédant le groupement — CO. CH = CH (²).

Pour étudier cette réaction j'ai choisi la lactone Δ'-angélique (3).

Mode opératoire. — Afin d'éviter l'action de l'alcoolate de sodium sur la lactone, les dérivés sodés sont préparés directement en faisant agir une molécule de composés méthyléniques sur le sodium en poudre au sein de l'éther (obtenu d'après la méthode de Brühl). Après la disparition complète du métal, on ajoute peu à peu une molécule de la lactone en dissolution dans l'éther, on chausse au ressur pendant quelques heures,

<sup>(1)</sup> M. Losanitch, Monatshefte f. Chemie, t. XXXV, p. 311.

<sup>(2)</sup> Réaction découverte par M. Michael, puis étudiée par M. Knævenagel et surtout par M. Vorländer.

<sup>(3)</sup> Aisément accessible d'après M. Thiele (Liebig's Annalen, t. CCCXIX, p. 184).

puis on décompose le produit sodé par l'acide sulfurique étendu et l'on sépare les deux couches. Après dessiccation, la solution éthérée est évaporée et le résidu soumis à la distillation sous pression réduite.

La lactone A'-angélique réagit avec l'éther malonique sodé en produisant un dégagement de chaleur à peine appréciable et le mélange, faiblement coloré en jaune, fut chauffé pendant 8 heures au bain-marie. Le produit de la réaction, soumis à la distillation sous 10mm, passe en petite quantité vers 100° (mélange de composés inaltérés) et le reste distille entre 203°,5 et 205",5, le plus à 204°-205° (corrigé). L'éther-lactone constitue un liquide incolore, assez épais, peu soluble dans l'eau (C et H: 56,2 et 6,96 pour 100 au lieu de 55,78 et 7,04 pour 100 calculé pour C12H18O6). Elle se dissout au bout de quelques heures presque totalement dans trois molécules d'hydrate de soude. Au bain-marie l'hydrolyse est complète en une demi-heure. Le sel alcalin est incristallisable; traité par de l'acide chlorhydrique en excès, évaporé au bain-marie à sec et séparé du chlorure de sodium par l'alcool, il fournit un lactone-acide sirupeux (II), qui perd, par un chauffage prolongé au bain-marie, une molécule d'acide carbonique et cristallise dans le dessiccateur après quelques jours. En faisant cristalliser le produit huileux, plusieurs fois, au sein du chloroforme, on l'obtient parfaitement pur (C et H: 53,05 et 6,43 pour 100 au lieu de 53,13 et 6,39 pour 100 calculé pour C'H'O'). Chauffé lentement, il change à 78°, se ramollit à 81° et fond entre 83°-84°. Comme le montrent l'analyse et ses propriétés, ce corps n'est autre que l'acide valérolactone-acétique (III) déjà préparé par M. Fittig ('). Sa formation montre que la 3-méthylène-dicarboxéthyl-pentanolide-4 (I), produit de la fixation de l'éther malonique sur la lactone angélique, est formée en vertu de la réaction

<sup>(1)</sup> Point de fusion 84° (*Liebig's Annalen*, t. CCCXIV, p. 25); pour le même composé, M. Emery donne 78°-79° (*Liebig's Annalen*, t. CCCXV, p. 124).

La 3-methylène-carboxethyl-cyan-pentanolide-4 s'obtient avec un bon rendement en remplaçant l'éther malonique par l'éther cyanacétique sodé. Liquide jaunâtre distillant, sous 11<sup>mm</sup>, entre 220°-221° (corrigé, bain 235°), qui devient cristallin en quelques jours. A l'état pur, ce corps est peu soluble dans l'éther, la ligroïne et l'éther de pétrole, facilement soluble dans l'alcool, l'acétone, la benzine et le chloroforme. Il se dissout dans l'eau chaude en répandant l'odeur de l'acide cyanhydrique. Cristallisé au sens de l'alcool à 50°, il se ramollit à 58° et fond à 62° (C, H et N:57,10, 6,32 et 6,66 pour 100 au lieu de 56,84,6,22 et 6,63 calculé pour C'°H'¹³ O⁴N).

L'éther de l'acide acétylacétique réagit de la même manière. Malheureusement le produit obtenu, soumis à la rectification sous 10<sup>mm</sup>, distille vers 210° en se décomposant légèrement; il laisse beaucoup de résine et les analyses ne donnent pas de résultats satisfaisants.

Contrairement aux synthèses décrites, la benzoylacetone sodée polymérise tout simplement la lactone Δ'-angélique sans entrer directement en réaction. Le produit purifié par cristallisation dans l'alcool possède la composition empirique C<sup>5</sup>H<sup>6</sup>O<sup>2</sup> (C et H: 61,07 et 6,10 pour 100 au lieu de 61,19 et 6,18), est bimoléculaire (par voie cryoscopique trouvé 217 au lieu de 196) et ne se colore pas par le perchlorure de fer. Ce même composé a été observé aussi dans d'autres réactions. Par contre, l'alcoolate de sodium (sans alcool) possède une action toute différente de celle des composés méthyléniques polymérisants; il condense la lactone Δ'-angélique suivant le processus

$$_{1}$$
  $_{2}$   $_{2}$   $_{3}$   $_{4}$   $_{5}$   $_{10}$   $_{$ 

Le produit obtenu fond entre 103°-104° et se colore en dissolution alcoolique par le perchlorure de fer en bleu violet très intense.

La lactone angélique réagit très vivement avec le cyanure de benzyle sodé. Quoique j'aie observé la formation de cinq composés tout à fait distincts, avec un rendement total de 20 pour 100 environ, je n'ai pu trouver la constitution du plus simple des produits de la fixation. Le mieux étudié répond à la composition C<sup>18</sup>H<sup>19</sup>O<sup>4</sup>N (C, H et N: 68,72, 6,13 et 4,48 pour 100 au lieu de 68,97, 6,13 et 4,47) et possède vraisemblablement la formule

La propriété des lactones Δ' non saturées, de fixer une molécule de composés méthyléniques sodés, semble être tout à fait général, car les composés de la série aromatique, comme la coumarine, n'échappent pas à cette règle.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur les dérivés hydroxylaminiques des dicetones 1.4 et le N-oxy-2.5-diméthylpyrrol. Note de M. E.-E. Blaise, présentée par M. A. Haller.

J'ai indiqué récemment une méthode de préparation des dicétones 1.4 et j'ai été ainsi amené à reprendre l'étude des propriétés de ces composés dont on ne connaissait, jusqu'ici, qu'un seul représentant dans la série acyclique. Knorr (Liebig's Ann., p. 236-302) a été conduit à attribuer au produit de condensation de l'hydroxylamine avec l'éther diacetylsuccinique, la constitution d'un diéther N-oxydiméthylpyrroldicarbonique. On remarquera cependant qu'une formule oxazinique pourrait aussi être prise en considération. Quoi qu'il en soit, on pouvait penser que les dicétones-1.4 seraient capables de donner, avec l'hydroxylamine, des produits de condensation de nature N-oxypyrrolique ou oxazinique. Mes essais ont porté sur l'acétonylacétone et sur le dipropionyléthane symétrique. Dans les deux cas, en employant 2 molécules d'hydroxylamine, on obtient très aisément les dioximes correspondantes. Celle qui dérive du dipropionyléthane cristallise dans l'alcool étendu et fond à 155°. Si l'on emploie une seule molécule d'hydroxylamine, dans quelques conditions qu'on se place, on obtient simplement des monoximes mélangées d'un peu de dioximes, la monoxime de l'acétonylacétone bout à 130° sous 11mm et celle qui dérive du dipropionyléthane, à 137°-140° sous 15mm, avec décomposition. L'analyse de ces composés ne laisse aucun doute sur leur constitution et, d'ailleurs, en les traitant par l'hydroxylamine, on obtient en quelques instants les dioximes correspondantes. Les dicétones 1.4 acycliques ne donnent donc ni N-oxypyrrols ni oxazines et ces faits m'ont naturellement conduit à reprendre l'étude du N-oxydiméthylpyrrol de Knorr.

La saponification du N-oxydiméthylpyrroldicarbonate d'éthyle donne successivement: un éther acide, puis un monoéther et, enfin, l'acide N-oxy-

diméthylpyrrolcarbonique

Contrairement aux indications de Knorr, le monoéther est solide et fond à 61°; il donne un dérivé sodé cristallisant en longues aiguilles, assez stable en milieu aqueux. D'après Knorr, le monoacide, chauffé au bain d'huile, perd de l'anhydride carbonique et fournit le N-oxydiméthylpyrrol. Celui-ci est décrit comme constituant une huile colorée, non distillable sans décomposition, et sa constitution est basée seulement sur ses caractères acides et sur la réaction colorée du copeau de sapin. En réalité, le composé obtenu par Knorr n'est qu'un produit de polymérisation. Le N-oxydiméthylpyrrol se forme au contraire aisément par ébullition de l'acide avec de l'eau; la décomposition est terminée en quelques minutes. On sature alors la liqueur de sulfate d'ammoniaque, on épuise à l'éther et l'on distille le résidu éthéré dans le vide. Le 2.5-diméthyl-N-oxypyrrol bout à 126°-127° sous 19mm 20mm et se prend très rapidement en une masse solide de belles aiguilles qui fondent à 44°-45°. Ce corps ne peut être conservé, il se liquéfie progressivement et se transforme en un produit visqueux, coloré en rouge brun. Il est vraisemblable qu'il s'agit d'un phénomène de polymérisation. Pour établir d'une manière indiscutable la constitution de l'oxydiméthylpyrrol, je l'ai hydrogéné au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique. J'ai ainsi obtenu une dimethylpyrroline identique à celle qui prend naissance en hydrogénant dans ces mêmes conditions le 2.5-diméthylpyrrof. La base bout à 106°, sous la pression atmosphérique; l'urée correspondante fond à 130°, le chloroplatinate à 189°-190°, le chloraurate à 102° et le picrate à 107º:

Le point de fusion que j'ai observé pour le chloraurate est très différent de

celui que Knorr a indiqué, aussi ai-je été obligé de préparer cette base comme l'avait fait cet auteur, en hydrogénant le 2.5-diméthylpyrrol. L'identité des deux bases ne saurait faire aucun doute et les deux chloraurates fondent à 102°. La constitution du N-oxydiméthylpyrrol est ainsi établie avec certitude.

De ces faits, il résulte que la réaction de l'hydroxylamine sur l'éther diacétylsuccinique n'est nullement comparable à celle du même réactif sur les dicétones 1.4; dans le premier cas, il se forme des dérivées N-oxypyrroliques, tandis que, dans le second, on n'obtient que des mono ou des dioximes. Il paraît logique d'attribuer cette diversité d'action à la présence, dans l'éther diacétylsuccinique des deux carboxyles en position β-cétonique.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur le glycolate, le lactate d'uranyle et sur quelques sels d'uranyle des polyacides de la série grasse. Note de M. G. Courtois, présentée par M. Ch. Moureu.

Dans une précédente Communication, nous avons donné la préparation et les propriétés d'un certain nombre de sels uraniques des monoacides de la série grasse. Nous décrirons dans la présente Note le glycolate, le lactate d'uranyle et les sels des polyacides suivants : acide oxalique, malonique, succinique, tartrique et citrique. A part l'oxalate et le tartrate d'uranyle, qui ont fait l'objet de recherches nombreuses, tous les autres ont été peu étudiés jusqu'ici.

Nous les avons préparés par le procédé que nous avons décrit antérieu-

rement (').

Le glycolate se présente sous forme de beaux cristaux jaunes de formule  $(CH^2OH - CO^2)^2UO^2$ . Il est stable à 100°. Sa solubilité dans l'eau à 19° est de 15°, 60 de sel pour 100°<sup>m³</sup> de solution. Une solution saturée laisse déposer à l'obscurité le sel basique suivant:  $(CH^2OH - CO^2)^2UO^2$ ,  $UO^3H^2O$ . A la lumière solaire, ce même sel basique précipite d'abord, puis il se forme un dépôt d'un composé uraneux vert, accompagné d'un dégagement notable d'anhydride carbonique.

Le lactate est une poudre cristalline d'un jaune plus pâle que le précédent; comme lui, c'est un sel anhydre : (CH<sup>3</sup> – CHOH – CO<sup>2</sup>)<sup>2</sup> UO<sup>2</sup>.

<sup>(1)</sup> G. Courtois, Comptes rendus, t. 158, 1914, p. 1511.

Sa solubilité dans l'eau est plus faible : 100° de solution à 18° en contiennent 25,92.

Ce sel peut être chauffé à 200° sans décomposition. Les solutions aqueuses sont stables à l'obscurité, mais elles se réduisent sous l'action de la lumière solaire en donnant un dépôt d'un produit uraneux vert avec départ d'une très faible quantité d'anhydride carbonique.

L'oxalate d'uranyle a été préparé par Péligot (1) et Ebelmen (2) qui lui ont attribué la formule (CO<sup>2</sup>)<sup>2</sup>UO<sup>2</sup>, 3H<sup>2</sup>O. Ebelmen l'a plus particulièrement étudié et a établi qu'à 100°-120°, il abandonne o pour 100 environ de son poids (ce qui correspond à la perte de 2<sup>mol</sup> d'eau), et qu'il reprend très rapidement cette eau à l'air libre. Récemment, OEchsner de Coninck et Raynaud (3) ont contredit ces affirmations d'Ebelmen; ils ont admis que ce sel devenait anhydre après avoir été maintenu pendant 4 heures au bainmarie à 100°. D'autre part, ce sel anhydre, qui a servi à OEchsner de Coninck (4) à la détermination du poids atomique de l'uranium, ne s'hydraterait ensuite à l'air que très lentement et encore d'une façon incomplète. En étudiant, de notre côté, la déshydratation de l'oxalate trihydraté, nous avons constaté qu'à cette même température de 100°, la perte en eau varie entre 9 et 9,50 pour 100, c'est-à-dire que le composé, considéré comme anhydre par les auteurs précédemment cités, doit encore contenir sensiblement une molécule d'eau. La déshydratation complète ne peut être obtenue qu'à 160°. Les sels anhydre et monohydraté sont tous deux hygroscopiques et reprennent à l'air une teneur en eau correspondante à celle du trihydrate. Calciné, en creuset ouvert ou fermé, il donne l'oxyde U3O8 présentant une couleur noire à reflets verdâtres. Nos observations sont donc en parfait accord avec celles d'Ebelmen.

Le malonate a été signalé par Fay (5) qui lui a donné la formule (CO<sup>2</sup> – CH<sup>2</sup> – CO<sup>2</sup>) UO<sup>2</sup>, 3H<sup>2</sup>O. Nous avons préparé, par action directe de l'oxyde UO<sup>3</sup>, H<sup>2</sup>O en présence d'un grand excès d'acide malonique en solution aqueuse et par déplacement de l'acide acétique de l'acétate d'uranyle en solution aqueuse concentrée par le même acide, un composé jaune verdâtre, bien cristallisé, à peine soluble dans l'eau, répondant dans les deux cas à la formule ci-dessus.

<sup>(1)</sup> Palicor, Ann. de Phys. et de Chim., 3e série, t. V, 1842, p. 39.

<sup>(2)</sup> EBELMEN, Ann. de Phys. et de Chim., 3° série, t. V, 1842, p. 189.

<sup>(3)</sup> OECHSNER DE CONINCE et RAYNAUD, B. S. C., 4º série, t. XI, 1912, p. 531.

<sup>(4)</sup> OECHSNER DE CONINCK, Comptes rendus, t. 155, 1912, p. 1511.

<sup>(5)</sup> FAY, Am. J., t. XVIII, 1896, p. 281.

Ce sel, dans le vide sulfurique ou à 100°, perd 2<sup>mol</sup> d'eau et donne le monohydrate qui devient anhydre à 180° en prenant une teinte blanc jaunâtre.

Un succinate de formule (CO² — CH² — CH² — CO²) UO², H²O a été préparé par Rammelsberg (¹). En faisant agir à chaud en présence d'eau un grand excès d'acide succinique sur le monohydrate uranique, nous avons obtenu le même composé. En opérant, au contraire, à froid, le déplacement de l'acide acétique par l'acide succinique dans l'acétate d'uranyle, nous avons isolé un succinate à 2<sup>mol</sup> d'eau. Ces deux hydrates fournissent un sel anhydre blanc jaunâtre, lorsqu'on les chauffe à 190°-195°. Tous ces composés sont presque complètement insolubles dans l'eau.

Le tartrate d'uranyle a été préparé par Péligot (2) dans deux états d'hydratation différents: l'un correspondant à un monohydrate, l'autre à un tétrahydrate. Dans le premier de ces produits, Péligot admettait que l'eau faisait intimement partie de la molécule. C'est ce même composé qu'Itzig (3) a proposé de considérer comme un acide tartro-uranique:

$$COOH = CHOH = CHOH = CO^2UO^2OH$$
.

Les tartrates, que nous avons obtenus, sont absolument identiques aux hydrates décrits par ces deux auteurs. La solubilité du quadrihydrate dans l'eau à 17° est de 35,82 pour 100<sup>cm²</sup> de solution.

Le citrate d'uranyle est jaune, cristallin, de formule  $(C^6O^7H^5)^2(UO^2)^3$ ,  $6H^2O$ . Il est très soluble dans l'eau. Dans le vide sec ou à 100°, il perd 4<sup>mol</sup> d'eau en donnant le sel dihydraté, qui se transforme lui-même en monohydrate à 160°. Ce dernier sel, porté à 180°, commence à se décomposer et il est impossible de le déshydrater complètement. Exposé à l'air, il redonne l'hexahydrate. Les solutions concentrées de citrate laissent déposer, soit à froid, soit à chaud, un sel basique à peine soluble dans l'eau:

$$(C^6O^7H^3)^2(UO^2)^3$$
,  $_2H^2O$ ,  $_2(UO^3H^2O)$ ,  $_2oH^2O$ .

Ce sel basique perd ses 20<sup>mol</sup> d'eau dans le vide sec ou à 150°; on ne peut réaliser une déshydratation plus complète sans entraîner la décomposition de ce produit. Ces faits semblent indiquer, comme dans le cas du tartrate, que ces dernières molécules d'eau font partie intégrante de la molécule et qu'il existe vraisemblablement un acide citro-uranique sem-

<sup>(1)</sup> RAMMELSBERG, Jahresb. der Chemie, 1855, p. 467.

<sup>(2)</sup> PÉLIGOT, Ann. de Phys. et de Chim., 3e série, t. XII, 1844, p. 463.

<sup>(3)</sup> ITZIG, Ber. d. deutsch. ch. Ges., t. XXXIV, 1901, p. 3822.

blable à l'acide tartro-uranique d'Itzig. Sous l'action de la lumière solaire, les solutions aqueuses de tartrate ou de citrate brunissent, puis laissent précipiter un composé basique avec dégagement d'anhydride carbonique.

En résumé, parmi les sels d'uranyle que nous venons d'étudier, les glycolate et lactate ainsi que les oxalate, malonate et succinate d'uranyle, peuvent être obtenus à l'état anhydre et les trois derniers possèdent des hydrates parfaitement définis. Au contraire, le tartrate et le citrate retiennent énergiquement leur dernière molécule d'eau et l'on ne peut poursuivre leur déshydratation sans les décomposer.

CHIMIE ORGANIQUE. — Les deux formes stéréoisomériques du dibromure de benzoylphénylacétylène (¹). Note de M. Charles Dufraisse, présentée par M. Charles Moureu.

Les composés acétyléniques  $R-C \equiv C-R'$  sont susceptibles de fixer par addition deux atomes d'halogène pour donner naissance à des composés éthyléniques de formule R-CX=CX-R'. Ces corps peuvent exister sous deux formes stéréoisomériques : la forme cis R-C=C-R' et la

forme trans 
$$R - \overset{X}{\overset{}{\overset{}{C}}} = \overset{C}{\overset{}{\overset{}{C}}} - R'$$
.

Wislicenus (²) a montré que, théoriquement, le dérivé cis devait se former seul par addition de deux atomes monovalents à un composé acéty-lénique. Cette manière de voir a été justifiée par de nombreux travaux : les deux stéréoisomères prévus par la théorie n'ont été décrits que pour un très petit nombre de composés (³). Dans ce cas, la formation du dérivé

<sup>(1)</sup> Présentée à la séance du 2 juin 1914.

<sup>(2)</sup> J. WISLICENUS, Ueber die raümliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen.... (Leipzig, Hirzel, 1887).

<sup>(3)</sup> Parmi les auteurs qui se sont occupés de cette question, je citerai principalement: Keiser, Am. chem. J., t. XXI., p. 261; G. Chavanne, Soc. chim. belge, t. XXVI, p. 287; H. Van de Walle, Soc. chim. belge, t. XXVII, p. 209; Limpricht et Schwanert, Ber., t. IV, p. 379; C. Liebermann et J. Homeyer, Ber., t. XII, p. 1971; W. Roser et E. Haselhoff, Lieb. Ann., t. CCXLVII, p. 139; Pinner, Ber., t. XIV. p. 1081; Bandrowski, Ber., t. XII, p. 2213; Wislicenus, Lieb. Ann., t. CCXLVIII, p. 85; F. Strauss, Lieb. Ann., t. CCCXLVII, p. 190, etc.

trans doit résulter de l'isomérisation du dérivé cis formé tout d'abord. C'est ce que j'ai observé dans la préparation du dibromure de benzoylphénylacétylène.

Préparation. — Une solution chloroformique de benzoylphénylacétylène

$$C_{6} H_{2} - CO - C \equiv C - C_{6} H_{2}$$

est traitée par un léger excès de brome dissous dans le chloroforme. Il se fixe deux atomes d'halogène. La liqueur, lavée avec une solution étendue d'hyposulfite et de carbonate de soude, abandonne par évaporation un produit cristallisé. Ce produit, purifié par recristallisation dans l'alcool, contient une quantité de brome correspondant exactement au dibromure de benzoylphénylacétylène

$$C^6 H^5 - CO - CBr = CBr - C^6 H^5$$
.

Par des cristallisations fractionnées, j'ai réussi à isoler un corps A fondant à 113°-114°.

La séparation du second corps a été plus difficile. Je l'ai réalisée par l'artifice suivant: la solution dans l'éther de pétrole était abandonnée à l'évaporation très lente dans un large cristallisoir, de manière à obtenir des cristaux bien isolés et assez volumineux pour pouvoir être triés à la main. De cette manière, on obtient un second corps B, fondant à 79°-80°. Tous les deux ont la teneur en brome correspondant au dibromure de benzoylphénylacétylène.

Les proportions relatives des deux composés varient suivant les expériences; en général, le second constitue environ 5 pour 100 du mélange, mais, dans certaines conditions, on peut arriver à en obtenir beaucoup plus.

Transformations réciproques. — Le corps A, fondant à 113°-114°, chauffé à 250°, se transforme partiellement en corps B, fondant à 79°-80°. Inversement le corps B, chauffé avec une trace d'iode, se transforme pour une part notable en corps A.

La lumière solaire agit sur les solutions de chacun de ces deux corps, et de cette action résulte, dans les deux cas, un mélange très riche en corps A. Je me propose de revenir ultérieurement sur les conditions de l'équilibre qui s'établit ainsi.

Caractères. — Le corps A, fondant à 113°-114°, est un produit blanc, constitué par des prismes hexagonaux réguliers. Peu soluble dans l'alcool

froid et l'éther de pétrole, il se dissout bien dans l'alcool chaud et les autres solvants organiques.

Il constitue vraisemblablement l'isomère cis. En effet, si, pour la préparation du dibromure, on utilise des solutions diluées, et si l'on y ajoute le brome lentement, en refroidissant avec énergie, le corps A se forme presque exclusivement. On peut admettre qu'on a ainsi évité l'influence isomérisante d'une réaction brutale et qu'on s'est rapproché des conditions théoriques donnant naissance au dérivé cis, d'après Wislicenus.

Le corps B, fondant à 79°-80°, est constitué par des pyramides hexagonales régulières lorsqu'il se dépose de l'éther de pétrole, ou par des dodécaèdres formés de deux pyramides hexagonales accolées par la base lorsqu'il provient des autres solvants organiques.

Ainsi, sur les deux isomères obtenus, un seul est coloré; quoique n'étant pas le premier cas analogue, ce fait mérite d'être souligné (2).

En résumé, j'ai isolé les deux dibromures de benzoylphénylacétylène

(2) Je signalerai, en particulier, le cis-dibenzoyléthylène,

qui est incolore, alors que l'isomère trans est coloré en jaune (C. PAAL et H. Schulze, Ber., t. XXXIII, p. 3795).

<sup>(1)</sup> Kostanecki, Arch. Sc. phys. et nat., Genève, 4° série, 1896.

prévus par la théorie, et je crois être en mesure d'affirmer que l'un des deux est coloré, tandis que l'autre est incolore.

Je poursuis l'étude comparative des réactions de ces deux corps; j'examine, en particulier, l'action de la potasse alcoolique. Sous l'influence de ce réactif, il y a dédoublement des deux molécules en acide benzoïque, acide bromhydrique et phénylacétylène bromé. J'ai déjà réussi à isoler, dans l'attaque du corps A par l'alcali, un produit intermédiaire, fondant de —11° à —10° et s'isomérisant rapidement sous l'influence de la lumière. Ce corps est une des deux formes isomériques du dibromure de phénylacétylène, et je me propose d'en étudier les propriétés.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur le β-pentène et quelques-uns de ses dérisés.

Note de M<sup>11e</sup> H. Van Risseghem, présentée par M. Charles Moureu.

Le but que je me suis proposé est de rechercher si la déshydratation d'un alcool secondaire de constitution convenable conduit à un mélange en équilibre de deux isomères cis et cis-trans ou à l'un des deux seulement. J'ai fait choix du diéthylcarbinol, qui fournit, par perte d'une molécule d'eau, le β-pentène.

Le diéthylcarbinol a été préparé à partir de l'acide propionique, par la méthode de Senderens (1) (rendement 74 pour 100). La transformation de la diéthylcétone en diéthylcarbinol a été effectuée par la méthode de Sabatier-Senderens (2) (rendement 85 à 90 pour 100).

Après rectification, ce diéthylcarbinol passait à  $115^{\circ}$ ,  $35(\pm 0^{\circ}, 05)$  sous  $760^{\text{mm}}$ . C'est encore par une réaction de catalyse que nous l'avons transformé en  $\beta$ -pentène. Pour éviter l'élévation de température trop considérable nécessitée par l'emploi des divers catalyseurs minéraux, nous avons utilisé l'acide paratoluènesulfonique (3). La réaction s'effectue vers  $135^{\circ}$ - $140^{\circ}$ , avec un rendement de 82 pour 100 de la théorie. Après dessiccation, le pentène est distillé avec une colonne de Young à 8 éléments : il passe à température constante :  $36^{\circ}$ ,  $40(\pm 0^{\circ}, 05)$  sous  $760^{\text{mm}}$ ; il se congèle et fond à point fixe, à  $-147^{\circ}(\pm 0^{\circ}, 01)$ . La fixité du point d'ébullition et du point de congélation nous permet d'assurer que le produit de déshy-

<sup>(1)</sup> SENDERENS, Bull. Soc. chim. de France, t. V, 1909, p. 480 et 905.

<sup>(2)</sup> SABATIER, Ann. de Chim. et de Phys., t. I, 1905, p. 319.
(3) H. Wuyts, Bull. Soc. chim. de Belgique, t. V, 1912, p. 304.

dratation du diéthylcarbinol est constitué par un seul des deux stéréoisomères prévus par la théorie. Nous avons déterminé quelques constantes physiques de ce pentène :

On déduit de là, pour le pouvoir réfringent moléculaire, des valeurs qui sont en bon accord avec les valeurs calculées (trouvé — calculé = + 0,1).

Essais d'isomérisation. — Nous avons étudié successivement l'action isomérisante de l'iode, de l'acide iodhydrique, du brome, de l'acide bromhydrique à la lumière solaire. Nous avons toujours retrouvé, après ces différentes actions, un liquide passant à  $36^{\circ}$ ,  $4(\pm 0^{\circ}, 2)$  sous  $760^{\text{mm}}$ , se congelant et fondant à point fixe, —  $187^{\circ}(\pm 0^{\circ}, 1)$ , ayant à  $11^{\circ}$  une densité de  $0,6592(\pm 0,0003)$ . Ce pentène pur est donc insensible, à la température ordinaire, à l'action des isomérisants habituels. Il forme bien un système en équilibre.

Dans les essais d'isomérisation du pentène par l'iode, nous avons été conduits à observer que l'iode s'additionnait à cet hydrocarbure suivant une réaction limitée par la réaction inverse de dissociation du biiodopentane; ces deux réactions inverses  $C^5H^{10}+I^2 \gtrsim C^5H^{10}I^2$  conduisent à des états d'équilibre que nous avons étudiés à la température maintenue constante de 13°, 5.

Nous avons toujours opéré en présence d'un grand excès de pentène, de façon à pouvoir considérer comme constante la concentration de ce dernier. Nous avons trouvé que, dans ce cas, conformément à la théorie, on parvenait, quelle que soit celle des deux réactions inverses utilisée et quelles que soient les concentrations initiales, à un système dans lequel le rapport des concentrations du biiodopentane et de l'iode libre était constant. Nous avons trouvé, pour ce rapport, des valeurs comprises entre 48 et 50 en utilisant la réaction d'addition, et des valeurs comprises entre 49 et 50 en utilisant la réaction de dissociation. Nous pouvons donc dire qu'à la température de 13°,5 l'état d'équilibre est atteint, dans les conditions indiquées, lorsque la concentration moléculaire du biiodopentane est 49 fois celle de l'iode libre. La vitesse avec laquelle ces équilibres sont atteints dépend de l'intensité de la lumière qui éclaire le système. Il est probable

qu'on retrouverait, dans beaucoup des réactions d'addition de l'iode aux hydrocarbures éthyléniques, des phénomènes du même ordre.

L'étude de l'isomérisation du  $\beta$ -pentène par le brome m'a conduit à fixer avec précision quelques constantes physiques du  $\beta\gamma$ -bibromopentane déjà préparé par Wagner et Saytzeff (¹). Ce composé bout de  $60^{\circ}$ , 5 à  $61^{\circ}$ , 0 sous  $14^{\text{mm}}$  et fond à point fixe, à  $-66^{\circ}$ .

J'ai trouvé :  $d_4^{11} = 1,6857$ ;  $d_4^{17,2} = 1,6766$ .

Ce bibromopentane, présentant tous les caractères d'un corps pur, est un des deux racémiques possibles, ce qui est une nouvelle preuve de la pureté du pentène.

Par enlèvement d'acide bromhydrique à ce bibromopentane pur au moyen de la potasse alcoolique, nous n'avons pu obtenir de bromopentène pur, mais seulement un mélange de deux isomères de position, qu'il nous a été impossible de séparer par distillation fractionnée. Ce mélange de bromopentènes, traité de nouveau par la potasse alcoolique, nous a fourni le  $\beta$ -pentine, déjà préparé par Favorsky (²). Nous avons effectué cette préparation après avoir constaté dans la littérature que la valeur de l'incrément de réfraction de la triple soudure dans les hydrocarbures acétyléniques n'avait été déterminée, jusqu'ici, qu'en utilisant deux hydrocarbures acétyléniques vrais (³). Il était intéressant de voir l'influence d'une triple liaison non située à l'extrémité de la chaîne. Le  $\beta$ -pentine obtenu bout à  $55^{\circ}$ ,  $50 (\pm 0^{\circ}$ , 05) sous  $760^{\rm mm}$ , et se congèle et fond à point fixe à  $-101^{\circ} (\pm 10^{\circ})$ . Nous avons trouvé avec ce corps bien pur :  $d_4^{17,2} = 0$ , 7127 (picnomètre de  $25^{\rm cm}$  environ).

$$H_{\alpha}$$
. D.  $H_{\beta}$ .  $n^{17,2}$ ...... 1,4020 1,4045 1,4116

(Réfractomètre Pulfrich à température réglable par circulation d'eau). On déduit de là les valeurs suivantes du pouvoir réfringent moléculaire :

$$H_{\alpha} = 23,252;$$
  $D = 23,382;$   $H_{\beta} = 23,691.$ 

<sup>(1)</sup> Wagner et Saytzeff, Ann., t. 179, p. 302, 307.

<sup>(2)</sup> FAVORSKY, J. pr. Ch., 2e série, t. XXXVII, p. 387.

<sup>(3)</sup> Moureu, Ann. de Chim. et de Phys., 8e série, t. VIII, 1906, p. 536.

En retranchant la somme des pouvoirs réfringents atomiques du carbone  $(C_{H_{\alpha}}=2,413,\ C_{D}=2,418,\ C_{H_{\beta}}=2,438)$  et de l'hydrogène  $(H_{H_{\alpha}}=1,092,\ H_{D}=1,100,\ H_{H_{\beta}}=1,115)$ , on obtient comme incrément de réfraction de la liaison acétylénique les valeurs suivantes :

$$I_{\equiv H_{\alpha}} 2,448$$

$$I_{\equiv 0} 2,493$$

$$I_{\equiv H_\beta}\, _2\,,58\, _1$$

alors que Moureu a trouvé pour l'œnanthylidène :

$$I_{\equiv_{\text{H}\alpha}2,232}$$

$$I_{\equiv D} 2,364$$

$$I \equiv H_{\theta} 2,442$$

et pour le caprylidène

$$I = H_{\alpha} 2,274$$

$$I_{\equiv D} 2,367$$

$$l \equiv_{H\beta} 2,443$$

Нβ.

La place occupée par la triple liaison a donc une influence notable sur la valeur de l'incrément de réfraction.

Par addition ménagée de brome à ce  $\beta$ -pentine, nous avons préparé le 2.3-bibromo  $\beta$ -pentène avec l'intention de voir si l'état d'équilibre entre les deux séréoisomères possibles correspond, comme dans le cas du pentène, à un des deux séréoisomères pur. Nous avons trouvé que cela était approximativement vrai; le composé obtenu, qui passe de 64° à 66° sous  $23^{\text{mm}}$ , fond complètement dans l'espace de 1°,5 (entre  $-78^{\circ}$ ,5 et  $-77^{\circ}$ ). Il est caractérisé par les constantes suivantes :

$$d_4^{18} = 1,7068.$$
Ha. D.  $\eta^{18} \dots 1,5175 \qquad 1,5215 \qquad 1$ 

Il résulte du principe de « transadditivy » de Frankland (¹) que ce composé doit constituer la forme cis-trans.

En traitant ce bibromopentène par un excès de brome à la lumière solaire, nous avons obtenu deux composés: l'un passant de 103° à 105° sous 16<sup>mm</sup>, l'autre de 140° à 142° sous 17<sup>mm</sup>; ce dernier est solide à la température ordinaire et, après recristallisation dans l'alcool, fond à 127°-128°. C'est le 2.2.3.3-tétrabromopentane (²). Traité par le zinc et l'alcool, il régénère le bibromopentène qui a servi à le préparer. Le produit passant de 103° à 105°, sous 16<sup>mm</sup> est un tribromopentène. L'addition du brome au bibromopentène

<sup>(1)</sup> Frankland, Journ. of chem. Soc., avril 1912, p. 673.

<sup>(2)</sup> Reboul a signalé qu'il obtenait un tétrabromure liquide même à —10°, en faisant agir du brome en excès sur le valérylène (Comptes rendus, t. 58, 1864, p. 974).

C. R., 1914, 1ex Semestre. (T. 158, No 23.)

a donc été accompagnée de substitution; la réaction d'addition s'accompagne, en effet, d'un dégagement d'acide bromhydrique. Je n'ai pu réussir à congeler ce tribromopentène. Il est probable qu'il est constitué par un mélange de deux isomères de position ou de deux stéréoisomères correspondant à la constitution

$$CH^3 - CBr^2 - CBr = CH - CH^3$$
.

CHIMIE ORGANIQUE. — L'isomérie éthylénique des α-bromopropènes. Note de M. G. Chavanne, présentée par M. Ch. Moureu.

L'étude de l'isomérie éthylénique dans le groupe des composés d'addition bihalogénés de l'acétylène ayant conduit à l'observation constante d'états d'équilibre entre les deux stéréoisomères (¹), l'examen de couples correspondant à d'autres types s'imposait. J'ai choisi comme exemple d'éthyléniques monohalogénés les α-bromopropènes.

La dernière édition du Richter signale deux isomères comme le prévoit la théorie; l'un, étudié par de nombreux chimistes, a comme point d'ébullition 59°, 5-60° sous 740<sup>mm</sup>; l'autre bout à 63°-64°. Il a été obtenu par Langbein (²) en traitant par le zinc et l'alcool le 1.1.2-tribromopropane. Le présent travail montrera ce qu'on doit penser de l'exactitude de ces indications:

La préparation des α-bromopropènes a été faite ici en prenant comme point de départ l'alcool propylique technique. Cet alcool a été transformé en propène par le passage de sa vapeur sur du phosphate de chrome chauffé vers 380°, catalyseur dont j'ai signalé précédemment l'activité (³). Le propène, passant dans du brome refroidi, a donné le 1.2-bibromopropane qui a été soumis à l'action du phénate de sodium en solution alcoolique. Avec ce mode opératoire indiqué par Solonina (⁴), on n'obtient pas d'allylène; le rendement ne dépasse cependant pas 75 à 80 pour 100 du rendement théorique, car il se forme en même temps des dérivés oxyphénylés et bromoxyphénylés du propane et du propène.

Les bromopropènes bruts contenant de l'alcool entraîné à la distillation sont agités avec un grand excès d'eau, puis séchés sur du chlorure calcique. On procède alors au fractionnement avec un déphlegmateur Young à 8 sections. Une masse principale passant de 46° à 66° se sépare, dès le début, des petites quantités de bromure de vinyle

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 2 juin 1914.

<sup>(2)</sup> Liebig's Annalen, t. CCXLVIII, p. 325.

<sup>(3)</sup> Bull. Soc. chim. de Belgique, 1909.

<sup>(1)</sup> Central-Blatt, t. I, 1899, p. 248.

et de bromisobutylène (Éb.  $89^{\circ}, 5$ ) provenant des alcools éthylique et isobutylique présents dans l'alcool propylique technique. Mais il faut une dizaine de tours de distillation pour séparer dans la masse principale le  $\beta$ -bromopropène des isomères en position  $\alpha$ .

Le  $\beta$ -bromopropène bout à  $48^{\circ}, 35 (\pm 0^{\circ}, 1)$  sous  $760^{\text{mm}}$ . Il fond à  $-126^{\circ}(\pm 1^{\circ})$ . Il donne avec l'alcool éthylique un mélange binaire à point d'ébullition minimum bouillant à  $46^{\circ}, 2$  sous  $760^{\text{mm}}$ . Il est encore caractérisé par les constantes suivantes :

$$d_{\frac{15^{\circ},75}{4^{\circ}}} = 1,3965;$$
  $n_{\text{H}_{\alpha-15^{\circ},75}} = 1,44335;$   $n_{\text{H}_{5-15^{\circ},75}} = 1,44665;$   $n_{\text{H}_{\beta-15^{\circ},75}} = 1,45523.$ 

Les  $\alpha$ -bromopropènes passent entre 58° et 64°, et pour la plus grande part de 59° à 60°.

J'ai obtenu ainsi 1150g de l'isomère β pour 3000g d'isomères α.

C'est en vain que par de nouveaux tours de fractionnement j'ai tenté d'isoler les constituants de la fraction 58°-64°. Après trois tours la répartition du produit dans chaque intervalle de demi-degré n'avait pas changé. Cet échec n'est pas dû au manque de puissance du déphlegmateur, mais bien, comme nous le verrons, à une isomérisation spontanée des deux α-bromopropènes stéréoisomères. La distillation en présence d'alcool éthylique ou d'alcool méthylique absolus permet d'arriver au but. Chacun d'eux agit comme catalyseur retardateur de l'isomérisation, et fournit avec chaque isomère un mélange binaire à point d'ébullition minimum, conditions nécessaires et suffisantes pour que la séparation soit possible. Ce fractionnement des deux mélanges binaires est, il est vrai, très pénible quel que soit l'alcool choisi, parce que leurs points d'ébullition sont très voisins et que l'un est très prépondérant; il faut également éviter, à tout prix, l'hydratation du liquide soumis au fractionnement, pour qu'il ne se forme pas de mélanges ternaires. Il m'a fallu une quinzaine de tours avec le même déphlegmateur d'Young pour séparer une quantité notable des constituants purs. En utilisant l'alcool éthylique, on obtient un mélange binaire très prépondérant bouillant à 54°,6 sous 760mm, et un autre, moins volatil, passant à 58°, 7 dans les conditions normales. Le bromopropène correspondant au premier fond à  $-113^{\circ}$ ; l'autre à  $-76^{\circ}$ , 5. Ce sont des  $\alpha$ -bromopropènes. Ils fixent tous deux 2 at-g. de brome pour donner le même tribromopropane bouillant à 202°-203° sous 762mm, 5 et à 79° sous 12mm; le tribromopropane correspondant au β-bromopropène passe à 191°-192° sous 762mm.

En appliquant la règle d'Young aux derniers tours de fractionnement des mélanges binaires et sachant que ceux-ci contiennent à très peu près la même quantité d'alcool (8 à 9 pour 100), on trouve que le mélange des z-bromopropènes est formé par 82 pour 100 de l'isomère fondant à — 113° et 18 pour 100 de l'autre.

La structure dans l'espace des deux  $\alpha$ -bromopropènes a été déterminée en comparant les vitesses d'enlèvement de l'acide bromhydrique par la potasse alcoolique dans les mêmes conditions de concentration et de température (KOH à 28 pour 100,  $t=70^{\circ}$ ). L'isomère prépondérant (F.:  $-113^{\circ}$ ) réagissant sept fois plus vite que l'autre, on doit lui attribuer la configuration cis. Ceci est d'accord avec la fusibilité relative des deux isomères.

On peut déterminer avec précision les constantes physiques des deux stéréoisomères, à condition de ne les séparer de leur solution alcoolique qu'aussitôt avant la mesure. Les densités ont été mesurées avec un picnomètre d'une capacité de 28<sup>cm³</sup>, 946 à 0°; les indices, en utilisant un réfractomètre Pulfrich à température réglable par circulation d'eau.

Isomère cis:

F. =-113°; Éb.<sub>760</sub> = 57°,8; 
$$d_{\frac{15^{\circ},75}{4^{\circ}}}$$
 = 1,4338;  $d_{\frac{16^{\circ},20}{4^{\circ}}}$  = 1,4338.  
A 16°,20......  $n_{\text{H}_{z}}$  = 1,4529  $n_{\text{D}}$  = 1,4564  $n_{\text{H}_{\beta}}$  = 1,4649  
Isomère trans.. F =-76°,5 Éb<sub>760</sub> = 63°,25  $d_{\frac{15,75}{4^{\circ}}}$  = 1,4169  
A 15°,75......  $n_{\text{H}_{z}}$  = 1,4515  $n_{\text{D}}$  = 1,4549  $n_{\text{H}_{\beta}}$  = 1,4634.

On déduit de là et des constantes données plus haut pour le  $\beta$ -bromopropène les valeurs suivantes du pouvoir réfringent moléculaire :

					Trouvé — calculé.		
	β.	α (cis).	∝(trans).	Calculé.	β.	α(cis).	α (trans).
$H_{\alpha}$	22,98	22,80	23,01	23,19	-0,21	-0.39	-0,18
D	23,13	22,96	23,16	23,35	0,22	-0.39	-0,19
$H_{\beta}$	23,51	23,32	23,53	23,71	-0,20	-0.39	-o, 18

On constate une fois de plus que le pouvoir réfringent moléculaire de l'isomère cis est inférieur à celui de l'isomère trans; ce dernier est pratiquement confondu avec celui du  $\beta$ -bromopropène.

Ni la forme cis, ni la forme trans ne sont stables à la température ordinaire; chacune d'elles se transforme spontanément en l'autre, et l'état stable correspond à un mélange bien déterminé des deux stéréoisomères. On est averti de cette isomérisation spontanée si l'on détermine le point d'ébullition

ou le point de fusion des isomères quelques heures après les avoir isolés de leur solution alcoolique; après 48 heures, le trans ne se congèle plus dans le mélange pâteux de neige carbonique et d'acétone, et distille de  $61^{\circ}, 25$  à  $63^{\circ}$  sous  $760^{\rm mm}$ . La détermination de l'état d'équilibre a été faite en suivant la modification spontanée des deux isomères par des déterminations de densités. Après 5 jours d'abandon à la température ordinaire à la lumière diffuse, la densité (à  $\frac{15^{\circ},75}{4^{\circ}}$ ) de l'isomère cis a diminué: elle a passé de 1,4338 à 1,4318; celle de l'isomère trans a augmenté : elle a passé de 1,4169 à 1,4273. Après action d'une trace de brome au soleil, on trouve 1,4312 et 1,4293. L'état d'équilibre est donc défini par  $d\frac{\delta_{15,73}}{4} = 1,430$ . Si l'on admet qu'il y a, comme pour les bichlorures d'acétylène, additivité des volumes lors du mélange, on conclut que l'état d'équilibre à la température ordinaire correspond à 82 pour 100 d'isomère cis. C'est précisément la composition du mélange des  $\alpha$ -bromopropènes obtenu à partir du 1.2-bibromopropane.

Restait à vérifier les données de Langbein. En répétant son expérience avec le tribromopropane obtenu à partir de 230g d'a-bromopropène cis, j'ai obtenu un mélange des deux stéréoisomères défini par

$$\frac{d_{15.75}}{4} = 1,4294,$$

c'est-à-dire encore une fois le mélange en équilibre.

On retrouve donc, dans le cas de composés éthyléniques monohalogénés, les mêmes phénomènes que présentaient les dérivés d'addition bihalogénés de l'acétylène.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — Sur les modifications produites dans la structure des racines et des tiges par une compression extérieure. Note de M<sup>me</sup> E. Bloch, présentée par M. Gaston Bonnier.

On sait que Van Tieghem a établi, dans son travail fondamental (') sur la symétrie de structure dans les plantes vasculaires, que les racines et les tiges présentent, d'une manière générale, la symétrie par rapport à un

<sup>(1)</sup> VAN TIEGHEM, Recherches-sur la symétrie de structure des plantes vasculaires (Annales des Sciences naturelles: Botanique, 5e série, t. XIII, 1871).

axe. Il arrive cependant que cette symétrie puisse être altérée par des irrégularités provenant de l'action du milieu extérieur, et capables d'agir sur le développement de la plante.

Nous avons montré en particulier, dans un travail antérieur (¹), que beaucoup de rhizomes qui se sont développés dans les milieux pierreux présentent, par places, des déformations morphologiques et anatomiques très frappantes. Dans un grand nombre de cas, leur assise génératrice ne fonctionne pas régulièrement et l'épaisseur des tissus libéro-ligneux varie considérablement dans une section, suivant la direction que l'on considère. Les régions qui présentent ces déformations sont généralement celles qui se sont trouvées comprimées par les portions les plus résistantes des terrains, les autres régions ayant une structure normale. Ces faits, constatés d'abord sur certaines plantes alpines ou pyrénéennes (²), se sont vérifiés aussi avec quelques rhizomes qui s'étaient développés dans les terrains pierreux des plaines.

Il était naturel de rechercher la cause générale de ces anomalies de structure en essayant de les reproduire expérimentalement. Nous nous sommes adressés pour cela aux tiges et aux racines de certaines plantes annuelles dont l'étude paraissait de prime abord plus simple que celle des rhizomes, nous réservant de revenir plus tard à ces derniers. Les racines ou tiges de jeunes germinations ont été emprisonnées, soit entre deux lames de verre parallèles, fortement serrées, soit dans des tubes de verre, de faible diamètre, destinés à exercer une compression latérale uniforme. Après quelques semaines de développement, la structure des plantes en expérience a été comparée, dans les parties comprimées et dans les parties non comprimées, à celles d'échantillons témoins. Voici quelques-uns des résultats obtenus avec les Raphanus Raphanistrum, Helianthus annuus, Impatiens Royelana, Solanum oleraceum, Polygonum tataricum, etc.

1° Sur les tiges ou racines comprimées par leur croissance entre des plaques parallèles, on constate, outre l'aplatissement de la forme extérieure, la structure dissymétrique observée sur les rhizomes signalés ci-dessus. Cette

<sup>(1)</sup> M<sup>me</sup> E. Bloch, Sur quelques anomalies de structure des plantes alpines (Revue générale de Botanique, t. XXII, 1910, p. 281).

<sup>(2)</sup> Les plantes alpines ont été recueillies par nous dans des régions très diverses de la chaîne des Alpes, sur les moraines ou éboulis; les plantes pyrénéennes, provenant de terrains analogues, nous ont été très aimablement envoyées par M. Joseph Bouget, botaniste de l'Observatoire du Pic du Midi.

structure est due à un développement inégal du bois et du liber dans les diverses directions.

2° Sur tous les échantillons comprimés, et quel que soit le mode de compression, on constate une intéressante modification de la moelle et des rayons médullaires. Toutes ces plantes réagissent par une lignification très abondante du parenchyme médullaire.

Par exemple, dans un échantillon témoin de Raphanus Raphanistrum, l'axe hypocotylé, de forme arrondie, présente, épars dans un parenchyme médullaire entièrement cellulosique, de petits groupes de vaisseaux ligneux. Dans un échantillon soumis à la compression entre deux plaques parallèles, les dimensions, dans le sens perpendiculaire aux plaques, sont réduites environ au quart; les rayons médullaires forment un anneau elliptique presque complètement lignifié; les tissus libériens et ligneux sont beaucoup plus développés dans le sens parallèle aux plaques que dans le sens perpendiculaire. De même, dans la tige normale d'Helianthus annuus, les faisceaux libéro-ligneux sont isolés les uns des autres et séparés par des rayons médullaires cellulosiques. Au contraire, dans les tiges comprimées, les faisceaux sont réunis par du tissu lignifié, de manière à former avec les vaisseaux du bois un anneau ligneux complet. Cet anneau, ainsi que l'ensemble de la tige, reste circulaire, si la compression s'est faite dans un tube, et devient, au contraire, de forme aplatie, si la compression est due à des lames.

Il est intéressant de rapprocher ces résultats de ceux qui ont été obtenus par M. Costantin (') dans ses recherches sur les tiges aériennes et souterraines.

M. Costantin a montré que les tiges aériennes ne présentent plus leur développement normal en milieu souterrain; les altérations observées (modifications dans la lignification, réduction de la moelle, etc.) présentent certaines analogies, et aussi des différences, avec celles que nous donnent les compressions.

L'action du milieu est évidemment essentielle et peut être comparée à celle des compressions que nous avons réalisées. C'est le rôle de cette action que nous chercherons à préciser dans nos recherches ultérieures, en essayant de ramener toutes les modifications observées à un mécanisme commun.

<sup>(1)</sup> J. Costantin, Étude comparée des tiges aériennes et souterraines des Dicotylédones (Annales des Sciences naturelles, 6° série, t. XVI, 1883).

BOTANIQUE. — Trois nouvelles espèces de Chlænacées. Note de M. F. GÉRARD, présentée par M. Gaston Bonnier.

Les deux genres Rhodochlæna et Xylochlæna, de la famille des Chlænacées, sont représentés jusqu'alors par cinq espèces connues, dont quatre appartiennent au premier genre et une au second. Au cours d'une étude que nous poursuivons actuellement sur cette famille exclusivement malgache, avec des matériaux recueillis par M. Perrier de la Bâthie, nous avons été amené à reconnaître deux nouveaux Rhodochlæna et un Xylochlæna.

Les quatre espèces de *Rhodochlæna* déjà décrites sont : le *Rh. altivola* Thou. et le *Rh. Humblotii* Bak. du nord de Madagascar, et le *Rh. Bakeriana* Baill. et le *Rh. acutifolia* Bak. du centre.

La première des deux espèces que nous voulons signaler aujourd'hui appartient au Nord-Ouest de l'île, car elle pousse dans les bois secs et gréseux des environs de Maromandia. Elle se rapprocherait bien un peu, par ses feuilles ovales aiguës, du Rh. Humblotii, mais elle en diffère par tous ses autres caractères. Ce n'est plus, comme celui-ci, un arbre de 20<sup>m</sup> à 30<sup>m</sup>, mais un arbuste; ses fleurs, au lieu d'être terminales, grandes et groupées par deux, sont axillaires, très petites, groupées en panicules de trois, quatre ou cinq. Nous la nommerons Rhodochlæna parviflora.

La deuxième espèce est du Sud-Est, où elle croît sur les dunes littorales du Bas-Faraony. Elle ne se rapproche d'aucune des espèces connues. C'est un arbuste de 3<sup>m</sup> à 4<sup>m</sup>, à feuilles ovales orbiculaires, glabres, coriaces. Le limbe mesure 2<sup>cm</sup>, 5 de long et 4<sup>cm</sup> de large; le pétiole, court, atteint à peine 4<sup>mm</sup> de long. Les fleurs, petites, sont en grappes de cymes composées, oscillaires ou terminales. L'involucre, extrêmement réduit dans le bouton et à la floraison, est formé de deux petites bractées triangulaires, il s'accroît très peu après la floraison. Il y a 3 sépales et 5 sépales inégaux, alternants. Le disque intermédiaire à la corolle et à l'androcée est annulaire, haut de 2<sup>mm</sup>, il donne insertion par sa face interne à 60 étamines inégales mais courtes. L'ovaire est triloculaire, le style court. Le fruit est une capsule tricoque accompagnée de l'involucre et du calice accrus et des filets staminaux persistants; il y a une graine par loge. Nous nommerons cette espèce Rhodochlæna rotundifolia.

Le genre Xylochlæna fut créé en 1884 par Baillon pour la seule espèce qui ait été jusqu'alors signalée, le Xylochlæna Richardi, de Nossi-Bé. Nous avons eu l'occasion d'en examiner deux échantillons. L'un a été recueilli sur les schistes liasiques de la presqu'île d'Ambato. L'autre croît plus bas, également vers l'Ouest, sur les collines gréseuses des environs de Maromandia.

Notre nouvelle espèce provient des bois secs granitiques du bassin de la Loky, au Nord-Est, et diffère nettement de ce Xyl. Richardi.

Tandis que celui-ci est un arbre qui ne dépasse pas 4<sup>m</sup> à 5<sup>m</sup> d'après les indications de M. Perrier de la Bâthie, notre espèce atteint jusqu'à 10m. L'écorce de notre arbre est rugueuse, grisâtre, crevassée en long. Les feuilles sont alternes, caduques, ovales arrondies et entières; elles sont vertes en dessus, jaunâtres en dessous. Les bords sont légèrement repliés en dessous, formant une étroite bordure au limbe, qui, ainsi réduit, mesure 5<sup>cm</sup> à 6<sup>cm</sup> de long et 4<sup>cm</sup> de large. Ces feuilles portent des poils blancs dressés, surtout nombreux en dessous. Le pétiole très poilu également, comme les jeunes rameaux, mesure 7mm à 8mm de long. La nervure principale et les nervures secondaires dressées, très saillantes en dessous, dépriment fortement le limbe en dessus. Les fleurs sont terminales, par deux dans le même involucre, en forme de coupe charnue, étalée, qui s'accroît fortement après la floraison. La structure des parties florales et leurs dimensions se rapprochent beaucoup de celles du Xyl. Richardi. Mais le fruit, très curieux et caractéristique, en diffère notablement. Alors que celui du Xyl. Richardi est ovoïde, glabre, brun noirâtre, celui de notre espèce est un sac ligneux turbiné, de la même teinte pourpre vif que les pétales, mais en partie masquée par un très fin duvet de poils soyeux. La longueur de ce fruit turbiné est de 2cm,5; le diamètre de la partie supérieure tronquée atteint 2cm. Ses bords en sont légèrement relevés, dessinant une coupe très étalée, au centre de laquelle le sommet de l'ovaire, persistant, fait saillie. Nous nommerons Xylochlæna Perrieri cette secondé espèce d'un genre encore peu étudié.

CRYPTOGAMIE. — Deux Chytridiacées nouvelles. Note de M. P. HARIOT, présentée par M. L. Mangin.

On ne connaissait en France jusqu'à ces dernières années que très peu d'espèces de Chytridiacées du genre Cladochytrium (1). Le nombre s'en

<sup>(1)</sup> Nous comprenons le genre Cladochytrium à la façon de A. Fischer qui réunit les Cladosporangium, les Urophlyctis, les Physoderma basés sur la présence ou l'absence de zoosporanges, leur position, caractères qu'il est impossible la plupart du temps de constater dans des plantes qui ne présentent que des spores durables.

est fortement accru depuis deux ans, grâce aux recherches de M. Maury, professeur au Collège de Châlons-sur-Marne. Le département de la Marne, dans les environs immédiats de Châlons, en renferme une vingtaine d'espèces, dont quelques-unes classées parmi les plus rares et qui avaient été à peine revues depuis leur description. C'est le cas des Cladochytrium Menthæ, Sparganii-ramosi, Iridis, etc.

Il est à remarquer que les Cladochytrium sont abondants là où on les rencontre, à quelques exceptions près : Cl. Iridis, Brevierai, majus, etc.

Tout récemment encore M. Maury nous a envoyé, en nombreux échantillons, une espèce de *Cladochytrium* qui vit dans les feuilles du *Colchicum* automnale et qui nous paraît différer de toutes celles qui ont été décrites dans les familles des Liliacées et des Iridées.

CLADOCHYTRIUM MAURYI, n. sp.—Maculis foliicolis, numerosis, arescentibus, fuscidulis, utraque facie foliorum conspicuis, immarginatis, totam foliorum superiorem partem occupantibus, quasi areolatis, discretis confluentibusve, pro more ovatis, plus minus bullatis,  $2^{\text{mm}}$ - $4^{\text{mm}}$  longis; sporis perdurantibus in cellula singulis, castaneis, lævibus, margine undulatulis, sat crasse tunicatis, sphæricis, rarius ellipticis,  $20 \, \mu \times 32 \, \mu$ .

In foliis Colchici autumnalis prope Catalaunum (Châlons-sur-Marne), in pratis humifactis, ubi detexit amic. Maury cui libenter dicata species (maio 1914).

Le Cladochytrium Mauryi se distingue par ses caractères extérieurs des autres Cladochytrium décrits sur Asphodelus, Urginea, Iris dans lesquels les taches forment des croûtes foncées ou même noires et du Physoderma Allii dont les taches sont très petites et à peine visibles. Quant aux spores durables, elles se ressemblent beaucoup dans toutes les espèces.

M. G. Ollivier nous a remis des feuilles d'Orchis incarnata et laxiflora, recueillies à Esbly (Seine-et-Marne) infectées par un Cladochytrium. Les taches, rares dans la dernière espèce, sont abondantes dans la première. Nous considérons cette Chytridiacée comme nouvelle.

CLADOCHYTRIUM OLLIVIERI n. sp. — Maculis foliicolis, arescentibus, fuscis vel atro fuscis, utraque facie perspicuis, immarginatis, totam foliorum superficiem ex ima basi ad apicem incolentibus, discretis et quasi lineatim secus nervos dispositis confluentibus ve, oblongis vel linearibus, paullulum bullatis,  $2^{mm}$  ad  $1^{cm}$  longis; sporis perdurantibus, in cellula singulis rarius binis, fuscidulis (junioribus fere achrois et aspectu areolatis), sat crasse tunicatis, lævibus, margine undulatulis, sphæricis,  $24 \mu \times 32 \mu$ .

In foliis Orchidis incarnatæ et O. laxifloræ prope Esbly, in uliginosis, ubi detexit amiciss. G. Ollivier cui grato animo dicata species (maio et junio 1914).

Le Cl. Ollivieri est voisin du Cl. Mauryi; il s'en distingue cependant par

ses taches plus foncées, plus allongées et plus lisses. Les spores paraissent être plus grandes. L'Orchis laxiflora ne paraît être qu'exceptionnellement attaqué et les taches y sont plus petites et plus éparses n'occupant jamais par confluence toute la surface des feuilles.

Il est intéressant de constater qu'à Esbly les Colchiques qui croissent en abondance mêlés aux *Orchis* ne sont jamais attaqués. A Châlons, au contraire, les Orchidées ne le sont jamais.

Les feuilles d'Orchidées qui portent la Chytridriacée sont fréquemment parasitées par l'OEcidium du Puccinia Orchidearum-Phalaridis Klebahn.

Peut-être les Cl. Mauryi et Cl. Ollivieri ne sont-ils que des espèces physiologiques, rappelant en cela les Urédinales du groupe des Puccinia Graminis, P. Rubigo-vera, les Peridermium, etc.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — Mécanisme de l'inactivation des sérums par dialyse. Conditions qui régissent la dissociation des savons dans le sérum. Note de M. J. Tissor, présentée par M. A. d'Arsonval.

Les savons que contient le sérum se dissocient dans toutes les conditions qui aboutissent à l'inactivation : actions de la chaleur, de la dialyse, de l'acide carbonique, des acides dilués, etc.

Les conditions qui régissent la dissociation des savons sont les suivantes:

- 1° Dans une solution aqueuse diluée d'un savon neutre, il existe une certaine proportion de savon dissocié. L'acide gras libéré se porte sur le sel neutre pour former un sel acide moins soluble ou insoluble.
- 2º La proportion de savon dissociée augmente avec la dilution.
- 3º La dissociation est limitée par la présence d'une certaine quantité d'alcali libre dans la solution. L'addition d'une quantité suffisante d'alcali supprime toute dissociation.
- 4º Quand une solution diluée de savon est mise en présence soit d'un corps, soit de conditions physiques capables de déterminer l'élimination ou la transformation de l'acide ou de la base du savon, la dissociation de celui-ci se poursuit jusqu'à sa destruction complète.
- La dissociation ou hydrolyse des savons s'effectue en plusieurs stades. L'acide gras libéré se porte sur le sel neutre pour former un sel acide. Il se forme ainsi, successivement, des sels de plus en plus acides constitués, par exemple: soit par trois molécules de sel neutre liées à une molécule d'acide

gras; soit par une molécule de sel neutre liée à une molécule d'acide gras; soit par une molécule de sel neutre liée à trois molécules d'acide gras.

La dissociation affecte des types différents selon que la cause de dissociation entraîne la disparition progressive de l'alcali ou de l'acide gras libéré.

Par exemple, la précipitation du sérum par CO<sup>2</sup>, ou par les acides dilués, qui se combinent à l'alcali du savon, donne naissance à des savons de plus en plus acides et insolubles qui entraînent avec eux la globuline à laquelle ils sont liés.

La globuline ainsi précipitée est un corps artificiel n'existant pas dans le sérum. Pour reconstituer le corps existant dans le sérum, il faut ajouter à cette globuline, redissoute dans l'eau salée, la quantité d'alcali qu'elle a perdu.

La nucléoproteine du sérum n'existe pas comme corps distinct. C'est de la globuline (euglobuline) liée à un sel très acide. La précipitation par l'acide carbonique, de l'euglobuline dissoute dans l'eau salée, donne naissance au corps appelé nucléoprotéine. Ce corps insoluble dans l'eau salée s'y redissout si l'on diminue la dissociation du savon, par suite l'acidité du sel par addition d'une faible quantité d'alcali ramène la nucléoprotéine à l'état de globuline.

Il n'y a donc entre les corps appelés nucléoprotéine, euglobuline, pseudoglobuline, qu'une différence d'acidité d'un même savon lié à une substance albuminoïde unique.

Mécanisme de l'inactivation des sérums par dialyse. — Le sérum dialysé contre eau de source se divise en deux parties (Ferrata), l'une insoluble qui précipite (globuline, portion médiane du complément), l'autre constituée par le restant du sérum (portion terminale ou albumineuse du complément).

L'étude approfondie des causes de l'inactivation des sérums par dialyse montre que cette inactivation résulte de la dissociation des savons de soude du sérum jointe à une modification des savons de cholestérine. Cette conclusion découle, pour la plus grande partie, des faits suivants :

- 1° La dialyse du sérum contre eau distillée rigoureusement neutre et pure est moins rapide que la dialyse contre eau distillée contenant de l'acide carbonique dissous.
- 2° Le sérum dialyse plus rapidement en face d'eau de source qu'en face d'eau distillée, parce que l'eau de source contient de l'acide carbonique et

des bicarbonates qui interviennent dans la dissociation des savons du sérum et la déterminent en partie.

- 3° La précipitation de la globuline devient de plus en plus complète à mesure que s'éliminent les carbonates et phosphates qui limitent, dans le sérum, la dissolution des savons.
- 4° L'alcali des savons de soude du sérum passe dans le milieu extérieur, soit directement, soit à l'état de carbonate, comme dans le cas de la dialyse d'une solution d'oléate de soude en face d'eau distillée contenant ou non de l'acide carbonique dissous. Après dialyse de l'alcali et des carbonates, il reste dans le sérum un savon plus acide et moins soluble qui entraîne la globuline à laquelle il est lié.

5º La précipitation de la globuline dépend de la perte du chlorure de sodium, mais pas directement, puisqu'elle se fait progressivement pendant plusieurs heures après la perte complète du sel.

Dans le sérum intact, le Na Cl met obstacle à la dissociation des savons par l'action qu'il exerce sur l'état colloïdal des complexes de savons et d'albuminoïdes. La dissociation des savons, soit par l'action de l'acide carbonique du sérum ou de l'extérieur, soit par dialyse de l'alcali, devient possible quand l'affinité de la globuline pour le savon diminue par suite de la perte de Na Cl.

- 6º L'acidité du sérum dialysé, sensible à la phénolphtaléine diminue progressivement en même temps que son alcalinité diminue au fur et à mesure de la précipitation de la globuline.
- 7° Le départ du chlorure de sodium et la précipitation de la globuline ont pour effet de modifier l'état colloïdal du complexe que forme l'albumine avec des savons de cholestérine. A mesure que la globuline se précipite, la proportion de cholestérine extractible directement par l'éther s'accroît progressivement et considérablement.
- 8° L'addition de chlorure de sodium, d'une faible quantité d'acide chlorhydrique ou d'alcali, d'oléate de soude, à la portion terminale ou albumineuse du complément isolée, ramène le taux de la cholestérine extractible par l'éther à son niveau normal ou au-dessous, selon la quantité de substance ajoutée, et si la durée de la dialyse n'a pas été trop prolongée.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — Sur la pathogénie du choléra. Note de M. H. VIOLLE, présentée par M. Roux.

Dans cette Note nous désirons exposer les faits principaux qui nous ont conduit à attribuer aux sucs digestifs, à côté des microbes favorisants (théorie de M. Metchnikoff), un rôle important dans la pathogénie du choléra.

Si l'on injecte dans les veines d'un lapin une dose mortelle de culture de vibrions cholériques en bouillon, on constate à l'autopsie que les lésions intestinales deviennent plus accusées à 20<sup>cm</sup> ou 30<sup>cm</sup> au-dessous du pylore, au point précis où débouche le canal de Wirsung dans l'intestin.

1° L'introduction de culture cholérique directement dans l'intestin grêle ne provoque jamais d'attaque de choléra, quel que soit le lieu d'inoculation: immédiatement après le canal cholédoque (¹) (qui débouche 1<sup>cm</sup> ou 2<sup>cm</sup> au-dessous du pylore) avant ou après le canal pancréatique, ou enfin dans le canal de Wirsung même.

2º Les modifications de sécrétion du pancréas ne donnent encore que des résultats négatifs, soit qu'on exalte cette sécrétion par injection de sécrétine, soit qu'on l'arrête par suppression de la glande, et quel que soit encore dans ces différents cas le lieu d'inoculation du vibrion.

3º Les modifications de sécrétion de la bile donnent lieu aux remarques suivantes:

Si l'inoculation des vibrions est faite dans l'intestin, immédiatement après le canal cholédoque, ce dernier étant lié, on n'arrive point à déterminer le choléra;

Si l'inoculation est faite dans l'intestin au-dessous du canal pancréatique, après ligature du canal cholédoque, on détermine une attaque cholérique typique.

La ligature seule du cholédoque chez les témoins laisse une survie de 4

à 10 jours.

L'attaque cholérique obtenue est tout à fait nette, à évolution très rapide. Les animaux opérés dans le courant de l'après-midi sont généralement trouvés morts le lendemain matin (8 cas positifs sur 9). L'intestin grêle dans toute son étendue est rempli d'un liquide blanchâtre, muqueux,

<sup>(1)</sup> NICATI et RIETCH, Recherches sur le choléra, 1886.

ou eau de riz, d'odeur fade et renfermant des vibrions en quantité innombrable. Les parois intestinales sont de coloration lie de vin ou rouge hortensia. La vessie est vide, la vésicule biliaire normale.

Le vibrion cholérique employé provenait de l'épidémie de Marseille de 1911. Les cultures étaient faites en bouillon de 18 heures, à 37°; la quantité inoculée variait de 1° à ¼ de centimètre cube par kilogramme d'animal. Les animaux étaient généralement du poids de 2<sup>kg</sup>, 500.

En dehors des procédés chirurgicaux, il est malaisé de supprimer la sécrétion biliaire sans provoquer de désordres très graves chez le sujet. Toutefois, la toxine cholérique a une action acholique intense; l'injection intraveineuse d'une dose non mortelle de cette toxine, suivie d'une inoculation de vibrions cholériques, faite dans l'intestin et au-dessous du canal pancréatique, détermine une attaque de choléra.

Les nombreuses expériences que nous avons faites sur les lapins, sur les chiens et précédemment sur les singes, les constatations faites chez l'homme conduisent également à cette conclusion:

Le vibrion cholérique ne se développe primitivement que dans une zone déterminée de l'intestin, « zone sensible ».

Il ne se développe que si cette zone est indemne de tout suc biliaire.

De ces faits nous pouvons donc induire que tout ce qui provoque un trouble intestinal avec retentissement hépatique, tout ce qui entravera le bon fonctionnement du foie ou neutralisera l'effet de la bile, facilitera le développement du vibrion.

Une des défenses naturelles de l'organisme humain contre le choléra résidera donc dans le jeu intégral des fonctions du foie.

MÉDECINE. — Décroissance de la radiosensibilité des tumeurs malignes traitées par des doses successives et convenablement espacées des rayons X: autoimmunisation contre les rayons. Note de MM. Th. NOGIER et Cl. REGAUD, présentée par M. E. Roux.

On croyait communément jusqu'ici qu'un néoplasme possède vis-à-vis des rayons X et des rayons  $\gamma$  du radium une sensibilité à peu près constante. On en déduisait a priori que deux applications de rayons, faites à intervalles convenables et toutes conditions restant égales, doivent déterminer dans la même tumeur le même esset; et cela paraissait une méthode thérapeutique logique, d'administrer plusieurs doses successives de rayons à une tumeur trop volumineuse pour qu'on puisse espérer la faire disparaître en une seule fois. Les radiologues avaient cependant l'impression que

les adénopathies, les localisations secondaires et les récidives de néoplasmes déjà traités sont plus résistantes que les tumeurs primitives (1). M. P. Delbet (2) vient d'attirer l'attention sur la vaccination des néoplasmes contre les rayons, à propos de cancers de l'utérus, qui s'étaient montrés sensibles une première fois à l'action du radium et qui furent trouvés moins sensibles ou réfractaires lorsqu'ils eurent récidivé.

Le traitement, dans ces trois dernières années, d'une centaine de tumeurs malignes diverses par de hautes doses de rayons X fortement filtrés, nous a amenés à considérer comme un phénomène très fréquent, et de la plus haute importance pour l'avenir de la radiothérapie, la diminution progressive de la radiosensibilité des néoplasmes, par le fait même des irradiations, sans que cela soit explicable par un changement de structure.

Voici le résumé d'une observation (inédite), où le phénomène en question est extrêmement accusé, et qui a, par sa précision, la valeur démonstrative d'une expérience de laboratoire:

- M. P.... est une fille de 12 ans, entrée à la fin de janvier 1911 à l'hôpital de la Charité de Lyon (service de M. Nové-Josserand), pour un gros sarcome de la région temporo-occipitale droite, ulcéré, inopérable et à marche rapide. Une première biopsie impose le diagnostic de myxo-sarcome, en raison de la substance amorphe, liquide, riche en mucine, assez développée en certains points pour former des poches fluctuantes, dans laquelle vivent des cellules de tissu conjonctif, tantôt arrondies, tantôt étoilées et anastomosées. Jusqu'au 23 août 1911, on fit avec les rayons X onze irradiations espacées et l'on put sans inconvénient pratiquer dans la masse ulcérée sept biopsies pour l'étude histologique.
- 15 février 1911. Première irradiation : filtre 3mm, 10 d'aluminium; teinte II (dépassée) du chromoradiomètre de Bordier, dose évaluée à 9 unités H.
- 3 mars. Troisième biopsie : disparition presque complète des cellules néoplasiques dans une épaisseur de 1<sup>cm</sup> à partir de la surface de ce qui reste du néoplasme. La diminution très frappante (des  $\frac{2}{3}$  environ) de la tumeur a été accompagnée de symptômes généraux alarmants (frissons, fièvre entre 39° et 40°, anorexie, vomissements, amaigrissement, état typhoïde), dont le maximum a été observé du 24 au 28 février.
- 11 mars. Quatrième biopsie: la structure est redevenue la même qu'avant le traitement.
  - 13 mars. Deuxième irradiation: filtre 3mm, 10; teinte II 1/2, 11 H.

<sup>(1)</sup> Bayer, Les limitations actuelles de la radium-thérapie, etc. (Journ. de Radiol., t. I, 1914, p. 195).

<sup>(2)</sup> P. Delbet, Mocquot, Herrenschmidt et Mock, Assoc. franç. pour l'étude du cancer, 19 janvier 1914; P. Delbet, Ibid., 16 mars 1914.

27 mars. — Cinquième biopsie : dépeuplement des cellules cancéreuses comme dans la troisième biopsie.

31 mars. — Sixième biopsie: à quelques millimètres de la surface, la tumeur a récupéré la même structure qu'avant le traitement. La décroissance de la tumeur a été beaucoup moins importante après la seconde irradiation qu'après la première. Les phénomènes généraux ont été très légers. — Troisième irradiation: filtre omm, 88; teinte II  $\frac{1}{2}$ , 11 H.

10 avril. — Quatrième irradiation: filtre omm, 88; teinte III, 13 H.

2 mai. — Les effets locaux des deux dernières irradiations ont été faibles; il n'y a pas eu de symptômes généraux. — Septième biopsie : la structure est la même qu'avant le traitement.

10 mai. — Cinquième irradiation: filtre 3mm, 84; teinte I, 5 H.

29 mai. — La dernière séance n'a produit aucun effet, la tumeur augmente. — Sixième irradiation : filtre 3<sup>mm</sup>, 10; teinte II, 8 H.

9 juin. — Effet insignifiant. — Septième irradiation: filtre 3<sup>mm</sup>, 10; trois portes d'entrée; teinte I trois fois, 15 H.

7 juillet. — L'effet local a été notable; pas de symptômes généraux. — Huitième irradiation: filtre 3mm, 10; teinte II (faible), 7 H.

24 juillet. — La dernière irradiation a accentué la diminution provoquée par l'avant-dernière. Toutefois le progrès obtenu depuis la deuxième est très minime. — Neuvième irradiation: filtre 3<sup>mm</sup>, 10; teinte I (faible), 4 H.

3 août. — Dixième irradiation : filtre 4mm; teinte I dépassée, 6 H.

11 août. — Les deux dernières irradiations sont restées inefficaces; elles semblent avoir accéléré la poussée du néoplasme. — Onzième irradiation: filtre 4mm; teinte II (faible), 7 H.

Une nécrose röntgenienne se déclare dans la masse du néoplasme. On cesse le traitement. La malade meurt le 23 janvier 1912.

En résumé, la première irradiation a produit une diminution considérable de la tumeur, et des phénomènes généraux graves. La deuxième accentua très peu la régression et ne provoqua pas de symptômes généraux notables. Les suivantes (sauf la septième, spécialement énergique) ne produisirent que des effets locaux insignifiants, sans symptômes généraux. Les dernières furent absolument inefficaces.

Les biopsies successives ont montré que, après un dépeuplement temporaire des cellules néoplasiques, le tissu de la tumeur se reconstituait sans changement histologique.

Nous avons observé des phénomènes d'immunisation analogues au cours du traitement de deux gros carcinomes de la mamelle et de plusieurs épithéliomes spino-cellulaires de la peau. Par contre, d'autres sarcomes volumineux (et dont l'un donnait après chaque irradiation des phénomènes

généraux graves, mais fugaces) n'ont pas manifesté nettement la diminution de leur radiosensibilité. Il s'agit là d'une propriété probablement générale, mais à coup sûr extrêmement inégale, des tumeurs.

Quel que soit le mécanisme, encore obscur, de l'immunité ainsi acquise par les tissus néoplasiques vis-à-vis des rayons X, il est certain que des modifications humorales, elles-mêmes provoquées par la résorption des déchets des cellules nécrobiosées, y prennent une part essentielle. Nous proposons de désigner le phénomène en question par l'expression d'auto-immunisation des néoplasmes vis-à-vis des rayons.

On conçoit son importance considérable au point de vue de la radiothérapie: non seulement il conduit, comme l'a dit M. Delbet, à chercher dans une irradiation unique intense l'effet thérapeutique le plus efficace, mais encore si des irradiations successives sont nécessaires, à faire appel à la chirurgie (même en cas de tumeur « inopérable »), pour, aussitôt après la première irradiation, nettoyer la région traitée de tout le tissu néoplasique qu'il sera possible d'enlever, puisque celui-ci deviendrait pour l'organisme une source d'intoxication et pour la radiothéraphie ultérieure une cause d'insuccès.

EMBRYOGÉNIE. — Sur les phénomènes de parthénogenèse naturelle rudimentaire qui se produisent chez la Tourterelle rieuse (Turtur risorius Sws.). Note de M. Lécaillon, présentée par M. Henneguy.

Chez les Gallinacés où j'ai étudié les phénomènes de parthénogenèse naturelle rudimentaire, c'est-à-dire chez la Poule, le Paon et le Faisan doré, il y a partout grande uniformité, aussi bien dans les changements de forme extérieure que dans la segmentation qui se produisent dans le disque germinatif de l'œuf non fécondé pendant que celui-ci parcourt l'oviducte. Mais que se passe-t-il dans les œufs d'Oiseaux faisant partie d'autres ordres que celui des Gallinacés? C'est ce que je me suis proposé de rechercher.

En ce qui concerne les Colombins, je me suis adressé à la Tourterelle rieuse qui, originaire de l'Asie occidentale, se reproduit très bien, en France, en captivité. Dans cette espèce, les femelles séparées des mâles pondent également assez souvent, de sorte qu'il me fut assez facile de me procurer les matériaux nécessaires à l'étude que je voulais faire. Les nombreux œufs que j'ai examinés provenaient, les uns, d'une femelle isolée depuis environ cinq ans (ils furent mis à ma disposition par M. Despax,

préparateur au Laboratoire d'Histoire naturelle de la Faculté des Sciences de Toulouse), les autres, de jeunes femelles qui furent achetées en février 1914, élevées depuis lors dans des volières installées au Laboratoire d'Histoire naturelle, et qui, à partir du mois d'avril, pondirent à diverses reprises.

En comparant mes observations nouvelles à celles que j'ai faites précédemment sur les œufs de Gallinacés, je suis arrivé aux résultats suivants :

- 1º Dans tous les cas sans exception, le disque germinatif de l'œuf non fécondé de Tourterelle subit, entre le moment où l'œuf se détache de l'ovaire et celui où il est pondu, des transformations analogues à celles qui s'observent dans l'œuf des Gallinacés. Il y a néanmoins, entre les modifications qui se produisent chez la Tourterelle et celles qui s'observent chez les Gallinacés, des différences d'ordre secondaire.
- 2º Le germe de l'œuf nouvellement pondu, chez la Tourterelle, présente aussi, dans sa masse, des vacuoles plus ou moins nombreuses, très visibles à la loupe ou même à l'œil nu, lorsqu'on examine la surface de ce germe. Mais dans aucun cas je n'ai vu ces vacuoles apparaître et se développer, dans la région périphérique du germe, de manière à donner naissance à un réseau semblable à celui qui se produit chez les Gallinacés et que j'ai désigné sous le nom de réseau de Prévost et Dumas. Chez la Tourterelle, les vacuoles sont disséminées dans la masse du germe, et souvent certaines d'entre elles confluent dans une région plus ou moins voisine du centre du germe, de manière à former une vacuole d'étendue considérable. La partie non vacuolée du germe a aussi ordinairement une couleur blanc de craie comme chez les Gallinacés.
- 3º Les germes d'œufs non fécondés de Tourterelle, examinés par la méthode des coupes, se montrent également constitués par de nombreux blastomères séparés généralement, même dans les œufs nouvellement pondus, par une matière granuleuse résultant de la coagulation, par les réactifs, d'une substance fluide qui baigne normalement, dans l'œuf vivant, les cellules de segmentation. Les vacuoles apparaissent, sur les coupes, dans la masse du germe, sous forme de cavités vides ou contenant parfois des restes de vitellus en voie de dissolution. Jamais les blastomères ne sont disposés de manière à simuler un feuillet régulier comparable à un feuillet embryonnaire normal.
- 4º La structure des blastomères, chez la Tourterelle, est la même que chez les Gallinacés. La présence de noyaux dans ces éléments ne peut s'observer que dans les œufs très nouvellement pondus. Même dans les

œufs âgés à peine de quelques heures, la dégénérescence de la plupart des cellules de segmentation est déjà très accentuée. Mais on trouve encore facilement des blastomères munis d'un noyau ou plus généralement de noyaux multiples dérivant du bourgeonnement d'un noyau primitivement unique.

Je n'ai observé jusqu'ici, dans le germe, aucune karyokinèse ni, dans les blastomères, aucune sphère attractive avoisinant les noyaux. Il semble que, chez la Tourterelle plus encore que chez les Gallinacés, l'observation d'œufs non fécondés encore contenus dans l'oviducte, pourrait seule fournir des renseignements très détaillés sur les caractères que revêtent les divisions cellulaires dans le germe de ces œufs.

Comme conclusion générale, on doit admettre que chez les Colombins, particulièrement chez la Tourterelle rieuse, l'œuf non fécondé ne dégénère pas purement et simplement quand il s'est détaché de l'ovaire, mais qu'il subit, comme chez les Gallinacés, une segmentation aboutissant à la formation de nombreux blastomères destinés d'ailleurs à entrer bientôt en dégénérescence. Ici encore, comme chez les Gallinacés et comme probablement chez beaucoup d'autres animaux, le spermatozoïde qui féconde l'œuf ne donne pas à celui-ci l'aptitude à se transformer en embryon, puisque l'aptitude en question existe déjà dans cet œuf; il lui communique seulement des propriétés nouvelles en vertu desquelles la segmentation se poursuivra dans une meilleure voie, en donnant naissance à des blastomères qui ne dégénéreront pas et engendreront les différents éléments qui constitueront l'embryon lui-même.

BACTÉRIOLOGIE. — Du pouvoir bactéricide considérable du biiodure de mercure. Note (¹) de MM. H. Stassano et M. Gompel, présentée par M. E. Roux.

En étudiant comparativement la toxicité de quelques sels de mercure sur le tétard de grenouille, nous avons constaté que l'action toxique du biiodure était considérablement supérieure à celle des autres composés (²). Il en est de même vis-à-vis des bactéries, ainsi que le montrent les expériences suivantes :

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 2 juin 1914.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus de la Société de Biologie, 28 juin, 12 juillet, 29 novembre 1913, 20 décembre 1914.

Nous avons commence par nous servir de solutions très étendues, afin d'éviter l'emploi de IK et Na Cl pour dissoudre le biiodure et le benzoate. Ces dissolvants auraient pu en modifier l'action bactéricide, par formation de sels doubles de mercure en faisant varier la dissociation électrolytique des sels étudiés. Aussi, nos essais comparatifs ont-ils eu comme point de départ des solutions équimoléculaires de benzoate, de biiodure, de bichlorure et de cyanure de mercure  $\frac{n}{25\,000}$ .

L'emploi d'aussi faibles concentrations salines a exigé, à son tour, celui de très faibles quantités de microbes. Des quantités relativement importantes de bactéries auraient masqué les effets toxiques qu'il fallait mettre en évidence et comparer entre eux. La quantité choisie dans tous nos essais est une goutte de la suspension de microbes obtenue en émulsionnant une culture de 24 heures sur gélose inclinée dans 10<sup>cm³</sup> d'eau distillée : ce qui correspond à environ  $\frac{1}{200}$  d'un tube de culture. Au lieu d'eau physiologique dont on se sert ordinairement pour émulsionner les cultures, nous avons employé l'eau distillée, pour ne pas modifier si peu que ce soit l'état chimique ou physique des solutions en expérience.

Pendant 5 minutes, ces différentes solutions, préalablement stérilisées, ont agi sur les microbes, dans la proportion d'une goutte d'émulsion par 10<sup>cm³</sup> de chaque solution antiseptique. Immédiatement après ce contact, les microbes et les solutions où ils étaient en suspension ont été dilués de dix en dix dans l'eau distillée stérilisée : 1<sup>cm³</sup> de chaque solution mercurielle en 9<sup>cm³</sup> d'eau distillée et en faisant ainsi une série de dilutions successives, à l'abri de toute contamination.

La cinquième dilution était donc le cent-millième de la solution primitive et renfermait environ  $\frac{1}{200000000}$  de culture par centimètre cube. C'est en prélevant un demi-centimètre cube de ces dilutions et en ensemençant chacun de ces différents échantillons sur des plaques de Pétri, que nous avons pu suivre de très près et évaluer exactement l'effet bactéricide des quatre sels étudiés.

Nous avons choisi le *B. coli* comme microbe test et le milieu de Drigalsky pour les ensemencements. On pourrait voir ainsi de suite si ces derniers étaient féconds ou stériles, selon que la couleur des plaques changeait ou non.

Résultats. — A la concentration  $\frac{n}{25000}$ , le cyanure seul n'arrive pas à tuer le B. coli; l'effet bactéricide des trois autres sels de mercure est complet.

A la concentration  $\frac{n}{50000}$ , l'ensemencement des  $B.\ coli$  ayant été en contact pendant le même laps de temps avec le benzoate, cesse d'être entièrement stérile. Au delà de cette concentration, le bichlorure, à son tour, n'est plus bactéricide.

Enfin, il faut atteindre la concentration extrêmement faible de  $\frac{n}{400000}$  pour voir s'atténuer sensiblement et disparaître, en la dépassant, l'action bactéricide du biiodure. Dans la majorité de nos expériences, la concentration  $\frac{n}{500000}$  marque, pour ce sel, la limite de son pouvoir antiseptique. Quelquefois, en effet, nous avons eu à cette concentration des ensemencements parfaitement stériles et, d'autres fois, des ensemencements suivis de l'apparition de quelques rares colonies.

Nombre de colonies poussées sur les plaques de Petri dans les différents cas.

Concentration  $\frac{n}{25000}$ . Témoin, 552; cyanure, 180; benzoate, 69; bichlorure, 0; biiodure, 0.

Concentration  $\frac{n}{50000}$ . Témoin, 89; cyanure, 81; benzoate, 40; bichlorure, 17; biiodure, o.

Concentration  $\frac{n}{200000}$ . Témoin, 140; cyanure, 66; benzoate, 80; bichlorure, 27; biiodure, o.

Concentration  $\frac{n}{400000}$ . Témoin, 106; cyanure, 49; benzoate, 52; bichlorure, 45; biiodure, o.

Concentration  $\frac{n}{400000}$  (12 février). Témoin, 63; cyanure, 49; benzoate, 20; bichlorure, 31; biiodure, 8.

Concentration  $\frac{n}{500000}$  (17 février). Témoin, 226; cyanure, 43; benzoate, 76; bichlorure, 86; biiodure, o.

Une fois démontré le haut pouvoir bactéricide du biiodure de mercure vis-à-vis du *B. coli*, nous avons cherché à savoir comment il se comporte avec quelques autres bacilles non sporulés comme le *B. coli*, ainsi qu'avec quelques bacilles à spores. Dans cette seconde partie de notre travail, nous nous sommes bornés à comparer l'action du biiodure uniquement à celle du bichlorure, celui-ci étant le plus employé et le mieux apprécié comme antiseptique.

## BACILLES NON SPORULÉS.

B. pyocianique. — Témoin, 155 colonies. Bichlorure  $\frac{n}{50000}$ , contact 1 minute. 3 colonies; contact 5 minutes, 2 colonies. Biiodure  $\frac{n}{500000}$ , contact 1 minute, 54 colonies; contact 5 minutes, 0 colonie.

Staphylocoque doré. — Témoin 1200 colonies. Bichlorure  $\frac{n}{50000}$ , contact 1 minute, 75 colonies; contact 5 minutes, 40 colonies. Biiodure  $\frac{n}{500000}$ , contact 1 minute, 33 colonies; contact 5 minutes, 0 colonie.

## BACILLES SPORULÉS.

B. putrificus. — Gultures en tubes de Veillon. Contact, 5 minutes. Témoin, 8 colonies. Bichlorure  $\frac{n}{1000}$ , 2 colonies. Biiodure  $\frac{n}{10000}$ , 4 colonies.

B. subtilis. — Témoin, 22 colonies. Bichlorure  $\frac{n}{1000}$ , 1 colonie. Biiodure  $\frac{n}{10000}$ , 10 colonies;  $\frac{n}{1500}$ , 2 colonies;  $\frac{n}{5000}$ , 0 colonie.

Conclusion. — Le pouvoir bactéricide du biiodure dépasse de beaucoup celui du bichlorure, du benzoate et du cyanure. Il est en particulier dix fois plus grand que celui du bichlorure qui est placé encore aujourd'hui au premier rang des antiseptiques.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Nouvelles observations sur la production de l'acide pyruvique par la levure. Note de MM. A. Fernbach et M. Schoen, présentée par M. E. Roux.

Poursuivant les recherches dont nous avons déjà publié les premiers résultats (*Comptes rendus*, t. 157, p. 1478), nous nous sommes attachés à isoler de nos liquides en fermentation l'acide pyruvique à l'état pur et à préciser l'origine véritable de ce corps.

A cet effet, nous avons cultivé tout d'abord en présence de craie la mycolevure de Duclaux, choisie à cause du rendement élevé qu'elle fournit,

dans un milieu purement minéral additionné de glucose ou de sucre interverti ('). Voici les résultats d'une de nos expériences :

24 litres de culture, aux dépens de 118,800 de saccharose, préalablement interverti, ont été filtrés, puis concentrés dans le vide à 35°-40°. Le sirop obtenu est versé peu à peu dans de l'alcool à 96°; le précipité de sels de calcium est broyé avec de l'alcool fort et séché dans le vide. On a obtenu 279° de sels, soit 15,5 pour 100 du poids du sucre.

Pour l'isolement des acides solubles dans l'éther, les seuls dont nous nous occupions ici, les sels bruts, dissous dans l'eau, ont été décomposés par l'acide sulfurique, et le liquide acide, solidifié par de la terre d'infusoires calcinée, a été épuisé par l'éther dans un appareil de Soxhlet. On a obtenu finalement un mélange sirupeux d'acides, représentant 7,7 pour 100 du sucre mis en œuvre.

Nous avons distillé dans le vide le sirop acide, séparé des cristaux d'acide succinique qui s'étaient déposés; mais nous n'avons pu recueillir, entre 60° et 80° (P = 18<sup>mm</sup>-20<sup>mm</sup>), que 16 pour 100 de son poids en acide pyruvique pur (soit seulement 1,23 pour 100 du sucre). C'est qu'en effet la majeure partie du produit reste dans le vase distillatoire sous la forme d'un sirop coloré, qui commence à se décomposer vers 100°, en dégageant de l'acide carbonique.

Ce sirop renferme un produit de condensation de l'acide pyruvique (C<sup>6</sup>H<sup>6</sup>O<sup>5</sup>), étudié par L. Wolff (Lieb. Ann., t. CCCXVII, 1901, p. 1) sous le nom d'acide α-cétovalérolactone-carbonique, et qui est identique avec un corps décrit par A.-W.-K. de Jong (Rec. Trav. Ch. des Pays-Bas, t. XX, 1901, p. 81; t. XXI, 1902, p. 191) sous le nom de α.γ-lactone de l'acide α-céto-γ-oxybutane-α.γ-dicarbonique.

La distillation dans le vide sépare donc le sirop acide primitif en deux portions, l'une volatile et l'autre fixe. La preuve que la première est bien de l'acide pyruvique pur nous a été fournie, en dehors des réactions indiquées par nous antérieurement (²), par l'analyse de la p-nitrophénylhydrazone, fusible à 219°-220°:

<sup>(1)</sup> Le milieu renfermait les sels suivants, par litre: 25 nitrate d'ammoniaque; 05,5 sulfate de magnésie; 05,4 phosphate monopotassique; 05,4 phosphate d'ammoniaque; traces de sulfate de zinc, de sulfate de fer et de silicate de potasse. Il importe d'introduire la craie, stérilisée à part avec de l'eau, dans le liquide de culture stérile et froid.

<sup>(2)</sup> Au lieu de la coloration vert bleuâtre que donne le sirop primitif avec le-nitroprussiate de soude et l'ammoniaque, l'acide pyruvique pur, que nous avons maintenant isolé, fournit la coloration bleu pur magnifique indiquée par L. Simon (Comptes rendus, t. 125, p. 535).

 $^{OS}$ ,1126 de matière ont donné  $^{18^{om^3}}$ ,4 d'azote, à 20° et à  $^{762^{mm}}$ ; calculé pour  $^{OS}$   $^{H^9}$   $^{OS}$   $^{NS}$ :  $^{18}$ ,83 pour 100 N; trouvé: 19,0 pour 100.

Nous avons également analysé le *pyruvate de brucine* cristallisé, non encore décrit à notre connaissance, et que nous étudierons de plus près ailleurs.

Quant au composé non volatil, il nous a fourni une p. nitrophénylhydrazone, non encore décrite, et fondant à 218°-219°. Voici les résultats de son analyse ('):

os,0837 de matière ont donné 10°m³,5 d'azote, à 18° et  $762^{mm}$ ; calculé pour  $C^{12}\,H^{11}\,O^6\,N^3$ : 14,3 pour 100 N; trouvé: 14,7 pour 100.

Les faits que nous venons d'exposer montrent clairement pourquoi la quantité d'acide pyruvique formé pendant la fermentation ne peut être évaluée en isolant ce corps en nature. Mais on peut se faire une idée plus précise de sa production en soumettant à l'oxydation, par le mélange chromique, les sels bruts de calcium provenant de la culture. Le dosage de l'acide acétique qui en résulte permet de calculer la quantité d'acide pyruvique correspondante. Ainsi, une opération faite de cette manière nous a montré que l'acide pyruvique représentait 51,92 pour 100 des sels bruts de calcium, soit 8,04 pour 100 du sucre mis en œuvre, alors que pratiquement nous n'avons pu isoler sous la forme de sirop acide brut, mélange d'acide pyruvique et de la lactone, que 7,7 pour 100 du sucre.

L'expérience que nous avons décrite, à titre d'exemple, a été répétée avec toute une série de levures diverses, et, sauf en ce qui concerne le rendement en sels de calcium, nous a fourni exactement les mêmes résultats.

Quelle est la marche de la formation de l'acide pyruvique au cours d'une fermentation? On peut s'en faire une idée en profitant de ce que cet acide et ses sels donnent de l'iodoforme à froid. Plusieurs séries de fermentations en présence de craie, suivies par cette méthode, dans des milieux ne différant que par la concentration en sucre, nous ont fait voir que la quantité d'acide pyruvique produit croît proportionnellement au sucre consommé jusqu'à un certain maximum, qui correspond au moment où le sucre a presque complètement disparu. Ce fait fournit, en dehors d'autres arguments, la preuve que l'acide pyruvique dérive bien du sucre.

<sup>(1)</sup> Cette similitude de propriétés des deux p-nitrophénylhydrazones existe aussi pour les phénylhydrazones de l'acide pyruvique et de son produit de condensation, comme l'indique De Jong (loc. cit., t. XX, p. 96).

En outre, à partir du maximum, l'acide pyruvique décroît, alors que la quantité de chaux en solution reste constante. Cette disparition de l'acide pyruvique est-elle due uniquement à sa transformation en acide carbonique et un corps en C<sup>2</sup>? N'y aurait-il pas, au cours même de la fermentation, production de la lactone mentionnée plus haut? Si l'on songe que cette lactone est, d'après L. Wolff (loc. cit., p. 22), le terme de passage de l'acide pyruvique à l'acide pyrotartrique, qui est lui-même un acide méthylsuccinique, on peut se demander s'il n'y a pas là l'origine de certains produits accessoires de la fermentation.

## GÉOLOGIE. — La Sierra Morena. Note de M. Jean Groth, présentée par M. H. Douvillé.

La Sierra Morena, dans le sud de la Meseta espagnole, est une pénéplaine constituée essentiellement par des terrains primaires. Limitée au Nord par les Montes de Toledo, elle s'ennoie au Sud sous la vallée du Guadalquivir et très probablement vers l'Est sous les terrains tertiaires d'Alcaraz et d'Infantes. Parcourue autrefois par de Verneuil, cette région a été étudiée plus récemment par Daniel de Cortazar, Lucas Mallada et Gonzalo y Tarin. Les recherches que j'y ai poursuivies depuis 1910 me permettent maintenant d'indiquer les grandes lignes de sa structure.

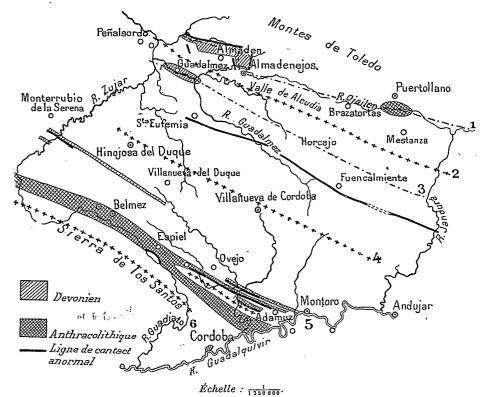
On y rencontre une série allant du Précambrien au Stéphanien: schistes sans fossiles analogues au Précambrien de Bretagne, schistes et grès cambriens de l'Alcudia.

L'Ordovicien présente à la base un grès armoricain très puissant qui repose généralement en concordance sur le Cambrien (Sierra Cordoneros, Sierra del Horcajo). Il supporte des schistes ardoisiers à Calymene Tristani, Calymene Aragoi, Didymograptus. Un niveau de grès à Trinucleus affleure en plusieurs points, notamment au Peralejo et au nord d'Almaden.

Le Gothlandien, représenté par des quartzites et des ampélites à Monograptus, présente dans la région de l'Alamillo et à Santa Eufemia de nombreuses lentilles calcaires. Il supporte sans discordance le Dévonien inférieur à Atrypa reticularis Linn. et Uncinulus subwilsoni d'Orb. (Guadalperal). Le Dévonien supérieur est représenté au nord d'Almaden et surtout dans le bassin de Guadalmez (Casa de la Vega) par des grès et des calcaires à Rhynchonella Mariana Vern. et Barr., Spirifer Verneuili Murch., S. aff. comprimatus Schloth., Productella productoides Murch., P. Larminati

Rigaux p. p., Atrypa reticularis Linn, A. reticularis var desquamata Sow., Strophalosia sp., Douvillina cf. Dutertrii Murch. C'est à un niveau un peu supérieur qu'appartiennent les schistes à Goniatites de Guadalmez que j'ai signalés dans une Note précédente (Comptes rendus, t. 158, p. 525).

Aucun dépôt plus récent ne semble s'être effectué au nord du grand axe



Synclinal d'Almaden-Puertollano;
 Anticlinal de l'Alcudia;
 Synclinal de Guadalmez-El-Hoyo;
 Axe granitique;
 Bassin houiller de Belmez;
 Région métamorphique de la Sierra de los Santos.

granitique d'Hinojosa del Duque-Villanueva de Cordoba, sauf le lambeau stéphanien subhorizontal de Puertollano.

Au sud des granites de Villenueva del Duque, les seuls dépôts fossilifères que j'aie rencontrés sont le Dévonien de la Serena et le bassin houiller de Belmez dont les calcaires m'ont fourni une abondante faune viséenne à : Productus giganteus Martin, P. semireticulatus Martin, P. aculeatus Martin, P. cf. fimbriatus Sow., P. cf. pustulosus Phill., P. cf. spinulosus Sow.

La Sierra Morena nous apparaît donc maintenant comme une région

paléozoïque s'ennoyant au Nord-Est et au Sud-Est sous une couverture tertiaire. L'axe granitique de Villanueva de Cordoba, qui a probablement joué dès le Cambrien le rôle de barrière émergée, la sépare en deux régions bien différentes.

Au Nord on rencontre une série sédimentaire allant du Cambrien au Dévonien supérieur. Après une longue émersion, le Stéphanien de Puertollano s'est déposé dans une lagune et est resté subhorizontal.

Au sud de l'axe de Villanueva, le régime sédimentaire est tout autre : une puissante série précambrienne, comprenant aussi du Cambrien dans la province de Séville et dans le sud de celle de Cordoue, a été plissée et fortement métamorphisée (Sierra de los Santos). Postérieurement à ce métamorphisme se sont formés de nombreux bassins houillers, dépôts relativement peu étendus et comparables à ceux du Plateau central Français.

GÉOLOGIE. — Sur la tectonique des Pyrénées catalanes et la prétendue « nappe du Montsech ». Note de M. M. Dallon, transmise par M. Pierre Termier.

Une excursion de MM. Charles Jacob et Paul Fallot dans les vallées du Sègre et de la Noguera Pallaresa a amené ces auteurs (¹) à concevoir l'existence, sur le versant méridional des Pyrénées, d'une grande nappe de charriage qui se serait déplacée vers le Nord d'au moins 50km, pour venir buter contre la zone axiale de la chaîne, déterminant un « contrecharriage » vers le Sud qui correspondrait à la « nappe des Nogueras » que j'ai décrite l'an dernier (²).

Cette hypothèse est un essai d'explication, par des charriages vers le Nord, des chevauchements au Sud et du régime de plis déversés également au Sud, qui constituent le trait caractéristique et essentiel du versant espagnol de la chaîne; pour les auteurs, cette structure n'est que le résultat du « choc », contre la zone axiale, d'une nappe comprenant tous les terrains secondaires du versant méridional des Pyrénées, charriés sur un substratum éocène (Nummulitique et poudingues de Palassou).

<sup>(1)</sup> Charles Jacob et Paul Fallot, La nappe de charriage du Montsech, en Catalogne (Comptes rendus, t. 158, 1914, p. 1222).

<sup>(2)</sup> M. Dalloni, Stratigraphie et tectonique de la région des Nogueras (Pyrénées centrales) (Bull, Soc. géol. France, 4º série, t. XIII, 1913, p. 243).

Je rappellerai que la « nappe des Nogueras » est due au chevauchement d'un faisceau de plis anciens, déversés au Sud, sur le Permo-Trias qui borde la zone axiale; c'est le prolongement, à l'est du massif des Monts-Maudits, des recouvrements de la région de Gavarnie, reconnus par M. Bresson (¹) et dont j'ai montré l'extension jusqu'aux approches de la vallée de l'Esera (²). L'existence de ce phénomène général de refoulement vers le Sud de la zone ancienne de la chaîne, sur sa bordure secondaire, n'est pas discuté; j'admets qu'il doit résulter du défaut de plasticité des formations paléozoïques, anciennement plissées et consolidées et dont les mouvements pyrénéens ont amené le décollement et le transport en masse vers l'avant-pays méridional, au moment de l'affaissement du bassin de l'Èbre.

Au cours de ma campagne de 1913, j'ai étudié en détail la région située au sud de la nappe des Nogueras, et j'en ai dressé la carte géologique à  $\frac{1}{200000}$ .

Le Permo-Trias qui ceinture les formations anciennes est suivi par le Lias et le Crétacé inférieur, affleurant dans les hautes crètes alignées Est-Ouest, qui se relient aux terrains de même âge du reste de la chaîne; puis vient toute la série néocrétacée (à l'exception du Turonien): Cénomanien, Sénonien, Danien, Montien et enfin le Nummulitique de la Conca de Tremp. Cet ensemble, affecté de plis secondaires, constitue avec les terrains primaires la haute chaîne pyrénéenne.

Au delà de la Conca de Tremp reparaissent dans un ordre inverse les mêmes termes: Néocrétacé, Éocrétacé, Lias et Trias; ces terrains plongent au Nord et constituent la Sierra du Montsech, laquelle représente, en même temps que le flanc sud du synclinal de Tremp, le flanc nord d'un anticlinal déversé au Sud, première ride de la zone des Sierras. Sur la plus grande longueur de ce pli, le flanc méridional a disparu et le Trias de l'axe vient au contact du Nummulitique du synclinal d'Ager, ce qui a amené MM. Jacob et Fallot à considérer ce dernier comme une fenêtre ouverte sous un massif charrié; mais la Sierra du Montsech est bien un anticlinal déversé au Sud, car dans sa partie occidentale, à l'ouest d'Ager, on voit apparaître, entre le Trias et l'Éocène, le Lias, l'Aptien, le Crétacé supérieur et, au delà de la Noguera Ribagorzana, le pli est également

<sup>(1)</sup> A. Bresson, Études sur les formations anciennes des Hautes et Basses-Pyrénées (haute chaîne), 1903.

<sup>(2)</sup> M. Dalloni, Étude géologique des Pyrénées de l'Aragon, 1910.

complet dans le Montsech d'Aragon, dont j'ai donné la carte et la coupe

en 1910 (1).

Au synclinal d'Ager succède vers le Sud l'aire anticlinale de Montroig, formée d'une série de plis (anticlinaux d'Estopiñan, de San Miguel, de Montroig-Sierra Carbonera, etc.) séparés par des synclinaux remplis par l'Éocène et les poudingues supra-nummulitiques. Comme celui du Montsech, la plupart de ces plis sont incomplets : un de leurs flancs a généralement disparu et leur structure est compliquée par des accidents trarsverses, grâce auxquels ils s'enfouissent brusquement, après avoir formé de hautes crêtes, dans le Trias (marnes bariolées et Muschelkalk), qui constitue leur noyau commun; d'où résultent de nombreux contacts anormaux, le Trias chevauchant souvent l'un quelconque des terrains crétacés ou éocènes, ce qui a donné à MM. Jacob et Fallot l'illusion d'un transport en masse de toute la série secondaire sur les terrains les plus récents de la région.

Les plis pyrénéens disparaissent sous la bordure du bassin de l'Ébre,

bien qu'ils la chevauchent fréquemment sur une faible largeur.

En résumé, toute cette région constitue un exemple admirable de région normale, formée d'une série de plis parallèles, généralement déversés au Sud et affectés d'accidents secondaires sur leur bordure; elle n'offre pas la moindre trace de charriage.

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — Sur les plages soulevées de la côte de l'Estérel. Note de M. Léon Lutaud, transmise par M. Pierre Termier.

Au cours des études de géomorphologie que je poursuis dans les Maures et l'Estérel, j'ai pu faire quelques observations sur l'évolution du littoral de la région, particulièrement sur la côte de l'Estérel.

La pointe de l'Esquillon, les escarpements du Cap Roux, les hauteurs qui séparent la calanque d'Antéore de la rade d'Agay, présentent, dans leur chute vers la mer, deux ruptures de pente, la plus élevée entre 45<sup>m</sup> et 55<sup>m</sup>, la plus basse entre 10<sup>m</sup> et 16<sup>m</sup>, qui forment des replats doucement inclinés vers la Méditerranée.

Ces replats, nivelés dans le porphyre amarante ( $\pi^2$  de la carte géologique),

<sup>(1)</sup> MM. Ch. Jacob et P. Fallot considèrent la Sierra du Montsech comme « le massif principal ayant participé au charriage ».

ont, en divers points, servi de plate-forme d'arrêt aux éboulis des pentes, qui jouent un rôle important dans la topographie de toute la région porphyrique de l'Estérel. Ces surfaces inclinées m'ont paru devoir être attribuées à l'abrasion marine et, dans le but de confirmer cette opinion, je me suis attaché à rechercher si elles étaient, ou non, jalonnées par des restes de plages soulevées.

M. le général de La Mothe avait déjà signalé, au-dessus de la gare du Trayas, un cordon de galets, vers 53<sup>m</sup> d'altitude ('). J'ai exploré avec soin la route de la Corniche et ses abords, les chemins forestiers, les tranchées du chemin de fer, ainsi que la nouvelle route privée qui vient d'être terminée, à la pointe de l'Esquillon. Tous ces travaux m'ont fourni des renseignements intéressants et m'ont permis de relever, depuis Théoule jusqu'à Agay, de nombreux restes de plages soulevées.

Partout les dépôts se présentent sous la forme de cordons de galets, incontestablement marins, formant un mélange de gros blocs bien arrondis et de galets plus petits, le tout très semblable aux plages des calanques actuelles. Je n'y ai pas trouvé de fossiles.

Ces dépôts ont été conservés, en grande partie, grâce aux éboulis qui les ont recouverts, et ne se voient bien que dans les tranchées de la route ou du chemin de fer: on observe alors nettement que ces cordons de galets reposent sur la roche, et sont immédiatement recouverts par la brèche d'éboulis. Leurs éléments sont empruntés au porphyre amarante de l'Estérel, presque exclusivement.

Ces traces d'ancien rivage se répartissent en deux séries:

La plus élevée comprend les galets situés entre 42<sup>m</sup> et 57<sup>m</sup> d'altitude;

La plus basse, ceux compris entre 10<sup>m</sup> et 20<sup>m</sup>.

Malgré les différences d'altitude, qui donnent jusqu'à 15<sup>m</sup> d'écart pour la série supérieure, je pense qu'il n'y a pas lieu de distinguer plus de deux niveaux. Même dans une mer sans marée, les dépôts de plage ont toujours une certaine extension verticale, et de plus certains restes, que j'ai observés, ont pu être entraînés par des glissements postérieurs des éboulis qui les recouvrent.

J'ai rencontré les galets de la plage supérieure, entre Théoule et la pointe de la Baumette, en quinze points différents. Je ne citerai que les suivants :

Pointe de l'Esquillon. — La nouvelle route, ouverte cette année, a mis à jour, sur

<sup>(1)</sup> De la Mothe, B. S. G. F., 4e série, t. IV, p. 21 et 22.

une longueur d'environ 150<sup>m</sup>, un très beau dépôt, qui est compris entre 55<sup>m</sup> et 48<sup>m</sup>. Il occupe très nettement la partie supérieure d'une plate-forme qui dessine un des ressauts de la pointe de l'Esquillon:

Au-dessus de la maison forestière du Trayas (48m-56m), sur la route forestière

du Col-l'Évêque.

Tranchée du chemin de fer, au niveau de la Calanque et de la pointe du Maubois (45<sup>m</sup>-50<sup>m</sup>).

Route de la Corniche, au-dessus et à l'ouest de la pointe de l'Observatoire  $(44^{m}-53^{m})$ .

Tranchées du chemin de fer, au nord et au sud du viaduc d'Antéore (42<sup>m</sup>-45<sup>m</sup>).

En ce qui concerne la plage inférieure, je ne citerai que les dépôts mis à jour par la route de la Corniche, au nord de la baie de la Figueirette (10<sup>m</sup>), aux pointes du Trayas (10<sup>m</sup>), à l'est de la calanque des Anglais (10<sup>m</sup> à 12<sup>m</sup>), et enfin ceux de la rade d'Agay (20<sup>m</sup> sur la voie ferrée près de la Ferme, 10<sup>m</sup> à 16<sup>m</sup> en d'autres points).

Ces vestiges de la plage inférieure peuvent se raccorder à d'autres dépôts de galets, plus bas (5<sup>m</sup> à 6<sup>m</sup>), tels que ceux que j'ai trouvés dans la *Calanque d'Antéore* et sur la côte sud de l'*Esquillon*, qui témoignent du retrait progressif de la mer.

En résumé, ces observations mettent en lumière l'existence, sur la côte de l'Estérel, de deux anciennes lignes de rivage, dont j'ai pu suivre les traces

sur un développement de 18km environ.

L'altitude maximum des dépôts (55<sup>m</sup>-58<sup>m</sup> d'une part, et 16<sup>m</sup>-18<sup>m</sup> d'autre part) correspond à peu près aux deux niveaux de 55<sup>m</sup> et 15<sup>m</sup> signalés par le général de La Mothe dans le bassin de la Méditerranée. Mais je n'ai pas, jusqu'à présent, retrouvé dans l'Estérel le niveau 29<sup>m</sup>-32<sup>m</sup> signalé ailleurs par cet auteur.

Ensin les cordons de galets reposent, en général, à la partie supérieure de surfaces ou de replats doucement inclinés vers la mer, bien marqués dans la topographie, et consirment que ceux-ci ont été nivelés par l'abrasion marine.

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — Sur les relations entre la constitution géologique de l'île de Wight (Hampshire) et la forme de ses côtes. Note de M. Robert César-France, présentée par M. L. De Launay.

Parmi les éperons à forme dissymétrique qui jalonnent la côte méridionale de l'Angleterre, l'île de Wight est peut-être le plus caractéristique parmi ceux du second type de côte, celui qui fait partie de l'Angleterre orientale et qui s'étend depuis Exmouth jusqu'au North Foreland. Comme les îles de Portland et de Purbeck, comme Beachy Head et South Foreland, l'île de Wight découpe vers le Sud son promontoire triangulaire, forme typique de toutes ces pointes qui ont résisté à l'érosion marine sur cette côte anglaise de l'English Channel.

Il faut chercher la principale explication de sa forme losangique si particulière dans l'inégale résistance offerte par les différents matériaux dont elle est constituée. En examinant l'affleurement des différentes couches géologiques sur le littoral de l'île, on voit qu'il existe une relation étroite, de cause à effet, entre la nature de ces couches et la forme de la côte. Si l'on ajoute à cette cause principale la prédominance et la constance des vents de l'WSW et la présence de violents courants de marées de direction EW d'une part, et SW-NE, ceux-ci se subdivisent en deux courants secondaires à la hauteur des Needles, se dirigeant l'un dans l'ancienne vallée submergée du Frome inférieur, le Solent, l'autre le long des hautes falaises crayeuses de High-Down et de la côte argilo-gréseuse de Brook et Brixton, Atherfield et Chale, on se rend compte aisément que cette forme losangique, si remarquable, doit être considérée comme la résultante rationnelle de ces différentes causes indiquées brièvement.

Les roches les plus résistantes sont celles qui dessinent les parties saillantes :

La longue ligne dorsale qui traverse l'île, de l'ouest à l'est, est constituée par la craie à silex; les falaises de High-Down se prolongent en mer vers l'ouest par les Needles, témoins de la continuité qui existait autrefois avec l'île de Purbeck, et Culver Cliff allonge son promontoire crayeux vers l'Est, permettant de penser que, dans le passé, cette partie de l'île se rattachait au South-Downs de la grande terre anglaise, à la hauteur de la plaine de Selsey, en laissant entre elle et la côte du Sussex l'estuaire du Frome.

La craie qui couronne le front massif des downs du sud de l'île est une craie compacte (Grey chalk, Chalk marl), présentant de nombreux rognons pyriteux, ce qui explique sa grande dureté. Elle n'est pas directement en surplomb sur la mer, comme à Culver Cliff, mais repose sur un banc de marne calcaire à glauconies et nodules de phosphate de chaux, qui est supporté par une masse épaisse et perméable de grès verts supérieurs à bancs de nodules siliceux très durs, représentant le mur de la falaise, en retrait de la mer de plusieurs centaines de mètres. Ces grès reposent

directement sur l'argile sableuse et micacée du Gault qui représente un niveau essentiellement imperméable.

Cette argile, sans cesse délayée par l'eau qu'elle retient, constitue une base instable par excellence; il se produit par suite, sous la falaise gréseuse, des vides et des plans de glissement qui provoque des éboulements partiels de gros blocs de grès et de craie noyés dans cette boue argileuse; parfois, par suite de descente en masse, comme à la hauteur de la petite baie de Binnel, il y a un véritable alignement de rides parallèles à la falaise et s'étageant jusqu'à la mer à des niveaux variables. L'inclinaison des couches vers le sud vient encore faciliter la dégradation rapide de cette côte. Ces éboulements chaotiques constituent, en avant de la haute falaise de grès couronnée de craie, une véritable basse falaise, « l'Undercliff », qui s'étend sur plusieurs kilomètres, de Sainte-Catherine's Point à Dunnose Head, et dont le « Windy Corner » à l'ouest, le « Landslip » à l'est, sont les manifestations les plus typiques et les plus pittoresques.

Entre ces deux reliefs accentués, s'étend le bombement anticlinal des couches du Weald, l'une des inversions de relief les mieux caractérisées de l'Angleterre. Les sables verts inférieurs (Lower greensand), qui constituent cet anticlinal crétacé, représentent une partie déprimée et de déblaiement facile entre le downs du Sud et la dorsale crayeuse centrale. Là où ils affleurent entre ces parties saillantes apparaissent des points faibles : c'est la large baie de Sandown où se font sentir de violents courants de marée venus du sud et de l'est; l'érosion marine a pu isoler en avant de la côte de véritables piliers de ces sables gréseux ou bien creuser, à la base de ces falaises, de larges excavations qui produisent parfois des éboulements s'étendant sur plusieurs mètres (Shanklin). L'érosion éolienne y est aussi très effective (Redcliff).

Sur la côte ouest, les courants de marée et les vagues poussées par les vents de tempête de l'ouest ont pu, après avoir longé les falaises crayeuses de High Down et d'Afton Down, creuser, dans les argiles schisteuses du Weald et d'Atherfield, les baies de Compton, de Brixton et de Chale. L'allure de la côte est presque rectiligue depuis Hanover Point jusqu'à Sainte-Catherine's Point; les baies s'ouvrent largement entre des promontoires à peine proéminents, dus à Atherfield aux couches à Perna et à Hanover Point à la présence d'un banc de calcaire très visible à marée basse à la base de la falaise.

Sur l'autre versant de la dorsale crayeuse centrale s'étend, sur le Solent et le Spithead, une côte bien caractérisée, représentée par une alternance de baies creusées dans des couches tendres, argiles et marnes sableuses, limitées par des promontoires constitués par des calcaires oligocènes de la série d'Osborne et Headon et de la série de Bembridge. Les belles falaises d'Alum Bay appartiennent aux sables polychromes de la série de Bracklesham et les baies de Totland et de Colwell sont entièrement creusées dans les marnes sableuses d'Osborne et de Headon, de même que le Yarmouth Harbour. La côte au delà de Yarmouth, vers l'est, jusqu'au Hamstead Ledge, est très ébouleuse, tout entière formée par les argiles qui portent le nom de la colline de Hamstead qui la domine, couronnée par des graviers de plateau. Newtown Bay, Thorness Bay, Gurnard Bay, sur le Solent, sont comprises dans les formations marneuses de Bembridge, tandis que les parties saillantes qui encadrent chacune de ces baies (Hamstead Ledge, Gurnard Ledge, Egygt Point) sont constituées par des bancs de calcaire de Bembridge.

Sur la côte qui regarde le Spithead, s'étale depuis Old Castle Point jusqu'à Ryde, et au delà jusqu'à Puckpool Point, une large courbe concave vers le sud : King's Quay, Wootton Creek, forment deux anses dans les argiles de Bembridge, et le littoral est bordé par une étroite bande de calcaire de Headon. Aux deux parties plus saillantes de Old Castle Point et de Puckpool Point, la masse de calcaire est plus épaisse. Nettlestone Point, Horestone Point, Node's Point sont de constitution analogue. Bembridge Point et le Foreland sont entièrement formés par d'épais bancs de calcaire à Lymnée, couronnés par des graviers de plateau ou par les marnes de Bembridge. Le Brading Harbour s'évase largement dans ces mêmes marnes, tandis que la baie de Whitecliff arrondit son anse dans les sables polychromes de la série de Brackelsham, similaire de la baie d'Alum, à l'ouest.

En résumé: sur les côtes nord du Solent et du Spithead, les falaises sont basses, de nature faible, ébouleuses et en perpétuel état de glissement: elles sont constituées par des argiles sableuses et des marnes.

Sur les côtes sud, au contraire, s'élèvent de véritables falaises, atteignant 80<sup>m</sup> et 100<sup>m</sup>, qui ont mieux résisté à l'érosion marine : des îlots de craie et de grès ferrugineux en avant de la côte, des bancs de calcaire découverts à marée basse, sont les témoins de l'ancien littoral : ces côtes sont constituées par de la craie à silex ou à nodules phosphatés et par des grès ferrugineux.

Il y a, par conséquent, un contraste absolu dans l'allure générale de ces

côtes, contraste qui est en relation directe avec la nature des éléments qui les constituent.

PHYSIQUE DU GLOBE. — Perturbations de la déclinaison magnétique à Lyon (Saint-Genis Laval) pendant le premier trimestre de 1914. Note de M. Philippe Flajolet, présentée par M. B. Baillaud.

Par rapport aux résultats précèdemment publiés (¹), ces phénomènes ont manifesté au cours du premier trimestre de 1914 une augmentation d'activité.

Le résumé suivant de notre Tableau de répartition des jours du trimestre considéré, suivant l'importance des perturbations enregistrées pour lesquelles nous adoptons l'échelle du Bureau central météorologique, permettra la comparaison avec nos observations du quatrième trimestre de 1913:

	Janvier.	Février.	Mars.	du trimestre.
Jours parfaitement calmes	. 5	1	. 2	8
Perturbations de 1' à 3'	. 17	13	15	45
» de 3' à 7'	. 7	10	8	25
» > 7'·····	. 2	4	6	12

Au cours du trimestre précédent, on avait noté:

Jours parfaitement calmes			
	de 1' à 3'		
»	de 3' à 7'	18	
»	>7'	13	

D'où l'on voit que les jours calmes ont considérablement diminué en nombre et ce, particulièrement, au cours des mois de février et de mars. Ce sont les perturbations faibles de 1' à 7' d'amplitude qui sont beaucoup plus nombreuses, les perturbations fortes restant stationnaires en nombre comme nous l'avions déjà remarqué lors de la comparaison des observations des troisième et quatrième trimestres de 1913.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 158, p. 819.

M. Paul Renard adresse une Note intitulée : Sur le mode de construction des dirigeables souples.

(Renvoi à la Commission d'Aéronautique.)

M. A. Guérin adresse une Note intitulée: Les porteurs de germes blennorrhagiques.

A 16 heures et demie, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 17 heures.

G. D.

#### BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

#### Ouvrages reçus dans la séance du 8 juin 1914.

Ministère de l'Instruction publique et des Beaux-Arts. Caisse des Recherches scientifiques; année 1913: Rapport annuel, adressé au Président de la République française, par M. Abel Flourens. Melun, Imprimerie administrative, 1914; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Darboux.)

Ministère de l'Instruction publique et des Beaux-Arts. Inventaire général des richesses d'art de la France. Paris. Monuments civils; Tome IV: Table alphabétique-analytique. Paris, Plon-Nourrit et Cia, 1913; 1 vol. in-4°. (Présenté par M. Darboux.)

Mémoires du Service géologique de l'Indo-Chine. Tome II, Fasc. 1 : Étude des Fusulinidés de Chine et de l'Indo-Chine et classification des Calcaires à Fusulines. 2º Mémoire: Les Fusulinidés des Calcaires carbonifériens et permiens du Tonkin, du Laos et du Nord-Annam, par J. Deprat. - Fasc. II: 1. Note sur les terrains primaires dans le Nord-Annam et dans le bassin de la Rivière-Noire (Tonkin) et sur la classification des terrains primaires en Indo-Chine. - 2. Étude préliminaire des terrains triasiques du Tonkin et du Nord-Annam. — 3. Les charriages de la région de la Rivière-Noire sur les feuilles de Thanh-ba et de Van-yên. — 4. Les séries stratigraphiques en Indo-Chine et au Yunnan, par J. DEPRAT. — Fasc. III: Paléontologie de l'Annam et du Tonkin, par H. Mansuy. - Fasc. IV: Faunes des Calcaires à Productus, 1re série, par H. Mansuy. - Fasc. V: Nouvelle contribution à la Paléontologie de l'Indo-Chine: 1. Contribution à l'étude des faunes paléozoïques et triasiques du Tonkin. — 2. Faune du Carboniférien du Tran-ninh. - 3. Sur la présence du genre Pomarangina Diener, du Trias de l'Himalaya, dans le Trias du Tonkin, par H. Mansuy. Hanoï-Haïphong, Imprimerie d'Extrême-Orient, 1913; 5 fasc. in-4°. (Présenté par M. Douvillé.)

Beiträge zur Kenntnis der Linienspektren, von Emil Paulson. (Extr. de Lund Universitets Årsskrift; nouvelle série, II, t. X, nº 12.) Lund et Leipzig, 1914; 1 fasc. in-4°. (Présenté par M. A. de Gramont.)

Ministère de l'Agriculture. Direction générale des Eaux et Forêts. Dictionnaire des principales rivières de France, utilisables pour la production de l'énergie électrique, par Henri Bresson. [Fasc. 1: Bassin de la Seine et de la Loire.] Paris, Imprimerie nationale, et Gauthier-Villars, 1913; 1 fasc. in-4°. (Présenté par M. Darboux.)

Les hommes contemporains du Renne dans la vallée de la Somme, par V. Commont. Amiens, Yvert et Tellier, 1914; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Barrois.)

Recherches spéléologiques et hydrologiques dans la chaîne du Jura, par M. E. Fournier (14° et 15° campagnes, 1911-1913); avec 19 figures. (Spelunca; t. IX, n° 72.) Paris, juin 1913; 1 fasc. in-8°.

Simplification et exactitude de la technique de l'Aviation, par Marchand-Bey. Paris, Loubat et Cie, 1913; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Mémoires de l'Institut géologique de l'Université de Louvain, publiés sous la direction de Henry de Dorlodot; t. I. Louvain, 1913; 1 vol. in-4°.

#### ERRATA.

### (Séance du 23 mars 1914.)

Note de M. Const. A. Ktenas, Sur les relations pétrographiques existant entre l'île de Sériphos et les formations environnantes:

Page 879, ligne 29, au lieu de N-NE et le NE, lire O-NO et le NO. Même page, ligne 32, au lieu de Délos-Myconos, lire Ténos et celui de Délos-Myconos. -

## ACADÉMIE DES SCIENCES.

### SÉANCE DU LUNDI 15 JUIN 1914.

PRÉSIDENCE DE M. P. APPELL.

### MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le Ministre de L'Instruction publique et des Beaux-Arts adresse ampliation du Décret qui porte approbation de l'élection que l'Académie a faite de M. A. Lacroix pour occuper la place de Secrétaire perpétuel, vacante par le décès de M. Ph. van Tieghem.

Il est donné lecture de ce Décret.

Sur l'invitation de M. le Président, M. A. LACROIX prend place au Bureau de l'Académie.

### M. A. Lacroix adresse des remerciments à ses Confrères :

Monsieur le Président, mes chers Confrères,

Je place si haut l'honneur que vous m'avez fait que des paroles ne sauraient vous donner l'exacte mesure de ma gratitude; veuillez m'accorder quelque crédit pour me permettre de vous l'exprimer par la façon dont je m'efforcerai d'accomplir mes nouveaux devoirs.

Au cours de mes lointains et beaux voyages, il m'est arrivé parfois de faire des découvertes qui m'ont rempli de joie; aucune d'elles ne m'a procuré autant de satisfaction que celles qui ont signalé le voyage très court, mais assez compliqué, consistant à visiter dans Paris près de huit dizaines de Confrères.

J'ai trouvé de précieuses sympathies, de chaudes amitiés, qui se sont traduites numériquement dans le vote de lundi dernier; j'ai rencontré partout une cordialité d'accueil délicatement exprimée, dont j'ai été et dont

C. R., 1914, 101 Semestre. (T. 158. No 24.)

je reste profondément touché. De ceci et de cela, je vous remercie du fond du cœur.

Désormais, je vous appartiens tout entier; le meilleur de mon activité vous est acquis. Pour vous bien servir, j'abandonne sans espoir de retour, mais, — pourquoi ne pas l'avouer franchement —, non sans une pointe de regret, les aventureuses expéditions qui, hier encore, étaient l'un des charmes de ma vie. Vous m'avez fixé au rivage, vous m'y trouverez toujours, attentif et ponctuel.

J'ai jusqu'ici gardé avec un soin jaloux mon indépendance en toutes choses; souffrez que je la conserve intacte : l'impartialité complète me semblant une nécessité de premier ordre dans les délicates fonctions auxquelles vous m'appelez.

J'ai devant moi toute une lignée de prédécesseurs illustres, qui, par leur exemple, m'indiquent la voie à suivre. C'est avec émotion que je pense au dernier d'entre eux, qui, il y a peu de semaines encore, siégeait à ce bureau. Sa belle figure reflétait la haute autorité que lui avaient acquise la noblesse de son caractère et la grandeur du rôle qu'il a joué dans le développement des Sciences naturelles.

C'est là le passé. Pour le présent et l'avenir, je suis heureux et fier de devenir le collaborateur intime du Confrère au cerveau puissant qui, avec tant de fermeté et de compétence, veille sur les destinées de l'Académie et qui, si souvent hélas depuis quelques années, a dû assumer seul la plus lourde des tâches. Il peut compter sur mon dévouement et sur ma respectueuse déférence, comme aussi je puis, je n'en doute pas, m'appuyer sur sa bienveillance.

L'un des devoirs, qui incombent à vos Secrétaires perpétuels, est de vous rappeler la mémoire de ceux des nôtres, qui nous ont quittés. Aussi trouveriez-vous que les remercîments, que je vous dois et que je vous offre, seraient incomplets, si je n'y rattachais un souvenir reconnaissant pour ceux de nos Confrères qui m'ont ouvert vos portes, il y a près de onze ans, et qui ne sont plus. Parmi eux, je comptais des Maîtres, qui m'étaient très chers; leur absence matérielle parmi vous jette je ne sais quel voile de mélancolie sur l'émotion que j'éprouve à prendre pour la première fois la parole de cette place.

M. le Secrétaire perpetuel annonce à l'Académie que le Tome 155 (1912, deuxième semestre) des *Comptes rendus* est en distribution au Secrétariat.

CHIMIE ORGANIQUE. — Synthèses au moyen de l'amidure de sodium. Sur des alcoylcyclopentanones obtenues par hydrogénation de dérivés non saturés suivie ou non d'alcoylation. Note de MM. A. HALLER et R. CORNUBERT.

Parmi les dérivés non saturés auxquels nous nous sommes adressés, nous mentionnerons la dibenzylidène- $\beta$ -méthylcyclopentanone et la  $\beta\alpha'$ -diméthyl- $\alpha\alpha\alpha'$ -triallylcyclopentanone décrite dans notre dernière Communication (¹):

$$C^{6}H^{5}-CH=C \\ CO \\ CH^{2} \\ CH^{2$$

Le premier de ces corps a déjà été préparé par M. Wallach (²) en condensant de l'aldéhyde benzoïque avec de la β-méthylcyclopentanone en présence de l'alcoolate de sodium. Son hydrogénation a été effectuée au moyen du nickel réduit par le dispositif de M. Brochet (³).

Dans 200<sup>cm³</sup> d'alcool, on met en suspension 62<sup>g</sup> du dérivé benzylidénique avec 20<sup>g</sup> de nickel réduit et l'on agite à froid dans une atmosphère d'hydrogène sous la pression atmosphérique. La réaction est relativement lente à froid parce que la combinaison benzylidénique est peu soluble dans l'alcool. Elle a été totale au bout de 3 heures.

La  $\beta$ -méthyl- $\alpha\alpha'$ -dibenzylcyclopentanone inactive constitue un liquide visqueux, présentant l'odeur des dérivés benzylés et bouillant à  $232^{\circ}$ - $233^{\circ}$  sous  $17^{\text{mm}}$ .

Diméthylation du dérivé dibenzylé. — αα'β-triméthyl-αα'-dibenzylcyclo-pentanone

A une solution de 45s de cétone dans 200s d'éther anhydre, on ajoute

<sup>(1)</sup> A. Haller et R. Cornubert, Comptes rendus, t. 158, p. 1616.

<sup>(2)</sup> WALLACH, Ber. deutsch. chem. Ges., t. XXIX, 1896, p. 1601.

<sup>(3)</sup> Brocher, Comptes rendus, t. 158, p. 1351.

13<sup>5</sup> d'amidure de sodium. On chauffe le mélange jusqu'à cessation de dégagement d'ammoniaque, c'est-à-dire pendant 15 heures. A ce moment, on introduit 46<sup>5</sup> d'iodure de méthyle et l'on maintient le liquide à l'ébullition pendant 6 heures. Au fractionnement, on obtient un mélange de produits parmi lesquels se trouve un liquide extrêmement visqueux, distillant à 228°, sous 17<sup>mm</sup>, et dont la composition répond à celle du dérivé cherché.

Sous l'action d'un froid prolongé, ce liquide se prend peu à peu en une masse de prismes qui, après cristallisation dans l'éther et l'éther de pétrole, fondent à 74°.

Action de l'amidure de sodium sur l'αα'β-trimethyl-αα'-dibenzylcyclo-pentanone. — Amide d'un acide diméthylbenzylcaproïque. — L'amidure de sodium ne réagit qu'au sein du xylène. En chauffant 7<sup>5</sup> de cétone avec 1<sup>5</sup>,5 d'amidure à l'ébullition du xylène pendant 10 heures, la cétone est attaquée avec résinification partielle. Le produit passe alors de 250° à 280° sous 16<sup>mm</sup> et constitue un liquide d'une viscosité telle qu'il s'écoule à peine quand on le chauffe à 100°. Sa dissolution dans l'alcool à 95° abandonnée à l'évaporation lente fournit des cristaux qui, après des cristallisations successives, ont finalement montré un point de fusion constant situé à 138°-139° (corr.). L'analyse de ces cristaux a donné des chiffres permettant de conclure à la présence de l'amide cherchée, amide qui s'est formée en vertu de la réaction

L'amide peut être une  $\alpha\beta$ -diméthyl,  $\alpha\delta$ -dibenzyl ou une  $\alpha\gamma$ -diméthyl- $\alpha\delta$ -dibenzyl-caproylamide suivant qu'elle affecte la forme I ou la forme II.

De nombreux essais effectués sur différentes cétones cycliques (cyclohexanones, camphre, menthone, etc.) nous ont montré que, si la substitution des radicaux méthyle et allyle à l'hydrogène des groupements carbonés CH<sup>2</sup> ou CHR avoisinant le radical — CO— était assez facile à réaliser,

il n'en est plus de même quand on s'adresse aux radicaux aliphatiques homologues. On réussit bien à opérer une substitution ou deux dans le cas où l'on a affaire à une molécule qui renferme le complexe —  $CH^2$ —CO— $CH^2$ —, mais là s'arrête la faculté d'introduire un nouveau radical quand celui-ci dépasse l'étage en  $C^2$ .

Nous avons néanmoins réussi à préparer des dérivés tripropylés de la  $\alpha\beta'$ -diméthylcyclopropanone, grâce à la facilité avec laquelle les composés allylés s'additionnent l'hydrogène, quand on les soumet à l'action combinée de ce métalloïde et du nickel.

 $\alpha\beta'$ -dimethyl- $\alpha\alpha'\alpha'$ -tripropyl-(n)-cyclopentanone

$$CH^{2}-CH-CH^{3}$$
 $(C^{3}H^{7})C$ 
 $C(C^{3}H^{7})^{2}$ 
 $CH^{3}CO$ 

Cette cétone a été obtenue en hydrogénant la diméthyltriallylcyclopentanone, signalée dans notre dernière Communication ('), en employant le dispositif de M. Brochet, c'est-à-dire en agitant une solution alcoolique de cette cétone allylée dans une atmosphère d'hydrogène en présence du nickel réduit.

L'opération a été effectuée à 58°-62° et a été terminée au bout de 2 heures environ, bien que la quantité d'hydrogène, théoriquement nécessaire à la réduction totale, n'ait pas été absorbée.

On obtient ainsi un liquide assez visqueux, incolore, ayant une odeur rappelant celle de l'anis et bouillant à 145° (corr.), sous 15<sup>mm</sup>.

A l'analyse ce corps donne des chiffres un peu trop faibles en hydrogène (12,27 pour 100 au lieu de 12,60) et légèrement trop forts en carbone (80,93 et 80,89 au lieu de 80,67 qu'exige la théorie pour la formule  $C^{16}H^{30}O$  qui est celle de la  $\alpha\beta'$ -diméthyl- $\alpha\alpha'\alpha'$ -tripropylcyclopentanone).

Les autres constantes de ce composé sont les suivantes :

$$d_4^{17} = 0.8955$$
;  $n_b^{17} = 1.4649$ ; d'où R.M. trouvée = 73.43; calculée = 73.83.

Au tube de  $50^{\text{mm}}$  à 17°, cette cétone présentait un pouvoir rotatoire de  $\alpha_D = 3^{\circ} 13'$ , soit  $[\alpha]_D^{17} = +7^{\circ} 10'$ . Or la cétone triallylée avait un pouvoir rotatoire spécifique de  $+73^{\circ} 11'$  à 20°; on voit donc que la suppression des trois liaisons doubles a eu pour résultat d'abaisser considérablement le pouvoir rotatoire.

<sup>(1)</sup> Haller et Cornubert, Comptes rendus, t. 158, p. 1622.

Action de l'amidure de sodium sur la diméthyltripropylcyclopentanone. — Amide d'un acide dipropyldiméthylcaprylique. — 8<sup>g</sup> de cétone ont été traités au sein du xylène (30<sup>g</sup>) par un excès d'amidure (4<sup>g</sup> au lieu de 1,50) et l'on a maintenu le mélange à l'ébullition durant 12 heures. Après traitement par l'eau et distillation, on a pu isoler sous 17<sup>mm</sup>:

L'analyse de la portion passant de 200° à 205° sous 17<sup>mm</sup> a montré que le produit représente l'amide cherchée. Formé en vertu de la réaction

ce produit constitue l'amide, soit d'un acide  $\alpha\alpha$ -dipropyl- $\beta\gamma$ -diméthylca-prylique (I), soit d'un acide  $\alpha\delta$ -dipropyl- $\alpha\gamma$ -diméthylcaprylique.

Pouvoir rotatoire. — os, 2966 d'amide dissoute dans  $15^{\rm cm^3}$  d'alcool à 95° ont montré une déviation  $[\alpha]_{\rm b}^{18} = +$  0°11' dans un tube de 50° d'où  $[\alpha]_{\rm b}^{18} = +$  18°32'. Il y a lieu de remarquer que l'ouverture de la chaîne cyclique a pour effet de donner un produit dont le pouvoir rotatoire spécifique est plus élevé que celui de la cétone substituée. En effet, alors que la diméthyl-tripropylcyclopentanone possède le p. r. sp.  $[\alpha]_{\rm b}^{18} = +$  7° 10', l'amide qui en dérive montre le p. r.  $[\alpha]_{\rm b}^{18} = +$  18°32'.

On a essayé de saponifier cette amide en l'acide correspondant par la méthode à l'acide sulfurique et au nitrate de soude. On a finalement obtenu 3 à 4 gouttes d'un liquide acide au tournesol, susceptible de donner un sel avec de la soude. Ce liquide avait une odeur forte, rappelant celle de l'acide butyrique, tandis que l'amide est sensiblement inodore.

De l'ensemble des recherches que nous avons effectuées sur les cyclopentanones substituées, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1º La cyclopentanone simple ne se prête pour ainsi dire pas aux substitutions alcoylées par voie directe. Quand on la traite par de l'amidure de sodium et un iodure alcoolique, elle se condense sur elle-même et ne fournit que des quantités insignifiantes d'α-alcoylcyclopentanones (').

2° Il en est presque de même de la β-méthylcyclopentanone, qu'elle soit active ou inactive. Les rendements en α dérivés sont cependant meilleurs.

3° Pour opérer la substitution avec des rendements convenables, il est nécessaire de partir d'une cyclopentanone déjà substituée une ou deux fois, en α et α', et de faire agir ensuite l'iodure d'alcoyle sur le dérivé sodé. Ces composés préalablement α-substitués s'obtiennent, soit par la méthode de Dieckmann-Bouveault, soit par hydrogénation des dérivés alcoylidéniques.

4º Toutes les ααα'α'-tétralcoylcyclopentanones chauffées au sein d'un carbure benzénique, avec de l'amidure de sodium, donnent naissance à des amides d'acides gras substitués qu'on peut considérer comme des acides tétra- ou penta-alcoylvalérianiques,

suivant qu'on part de la cyclopentanone ou de la β-méthylcyclopentanone.

5º Les dérivés dibenzylidéniques des cyclopentanones, ainsi que les dérivés allylés, peuvent être transformés en composés saturés correspondants par la méthode d'hydrogénation directe en présence de nickel réduit.

 $6^{\circ}$  Quand on s'adresse à une cyclopentanone active (en l'espèce la  $\beta$ -méthylcyclopentanone), on constate que l'introduction successive de 1, 2, 3, 4 radicaux alcoylés en position  $\alpha$  et  $\alpha'$ , par rapport au groupe CO, a pour effet de diminuer le pouvoir rotatoire spécifique des nouvelles molécules, même quand ces radicaux sont allyliques, par conséquent non saturés.

HYDRODYNAMIQUE. — Sur le calcul de plus en plus approché des vitesses bien continues de régime uni forme par des polynomes, dans un tube prismatique à section carrée. Note de M. J. Boussinesq.

I. Dans un écoulement permanent bien continu, par filets rectilignes et parallèles, du liquide remplissant un tube dont la section normale donnée  $\sigma$ 

<sup>(1)</sup> Nous reviendrons plus tard sur le mécanisme de cette condensation.

contient un système d'axes coordonnés rectangulaires des x et des y, la vitesse V, fonction de x et de y, du filet fluide qui perce cette section au point quelconque (x, y), est régie par l'équation aux dérivées partielles très simple  $\Delta_2 V = -K$ , où  $\Delta_2$  désigne le symbole opératoire  $\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2}$  du paramètre différentiel du second ordre de la fonction inscrite à la suite, et où K est une constante positive donnée, inverse du coefficient de viscosité du liquide, mais proportionnelle à son poids spécifique et à la pente motrice K produisant l'écoulement. De plus, le long du contour K de la section K0, l'adhérence ou le frottement de la paroi immobilisent le fluide; de sorte qu'on a, pour achever de déterminer K1, la condition définie

$$V = o$$
 au contour  $\chi$ ).

Il suffit donc de poser, par exemple,

$$V = -K\frac{x^2}{2} + \Phi,$$

pour que la fonction inconnue  $\Phi$  soit, en x et y, la fonction harmonique (à paramètre différentiel  $\Delta_2$  nul) qui prend les valeurs  $K\frac{x^2}{2}$  le long du contour  $\chi$  de la section donnée.

A part le cas de la section rectangulaire  $\sigma = 4ab$ , limitée par les quatre droites  $(x^2-a^2)(y^2-b^2)=0$ , où l'intégrale, due à Fourier, est une série infinie de termes transcendants contenant, chacun, le produit d'un cosinus hyperbolique par un cosinus circulaire, et les cas de certains rectangles à côtés courbes ou de certains espaces annulaires, auxquels l'emploi des coordonnées curvilignes permet d'étendre la solution transcendante de Fourier, la méthode la plus féconde pour traiter cette question est celle dont Barré de Saint-Venant a montré la richesse dans son célèbre Mémoire sur la torsion des prismes élastiques (problème identique analytiquement à celui de régime uniforme dont il est ici question), et que j'ai exposée au nº 450° du Tome II de mon Cours d'Analyse infinitésimale pour la Mécanique et la Physique (fasc. II, p. 419\* à 426\*). Elle consiste à exprimer  $\Phi$ par un polynome dont chaque partie, homogène, d'un degré quelconque n, doit, pour satisfaire à  $\Delta_2\Phi=0$ , être formée linéairement au moyen des deux intégrales homogènes évidentes  $(x \pm y\sqrt{-1})^n$ . En s'arrêtant aux termes du nième degré, l'expression ainsi obtenue pour V est, avec les 2n + 1 constantes arbitraires  $A_0, A_1, B_1, A_2, B_2, \ldots, A_n, B_n$ 

(I) 
$$V = -K \frac{x^{2}}{2} + A_{0} + A_{1}x + B_{1}y + A_{2}(x^{2} - y^{2}) + B_{2} \cdot 2xy + A_{3}(x^{3} - 3xy^{2}) + B_{3}(3x^{2}y - y^{3}) + \dots + A_{n}\left(x^{n} - \frac{n}{1} \frac{n-1}{2}x^{n-2}y^{2} + \dots\right) + B_{n}\left(\frac{n}{1}x^{n-1}y - \frac{n}{1} \frac{n-1}{2} \frac{n-2}{3}x^{n-3}y^{3} + \dots\right).$$

II. On dispose, par exemple, de ces 2n+1 constantes, de manière que l'expression vérifie la relation définie V=0 en 2n+1 points régulièrement distribués le long du contour  $\chi$ . Or celui-ci peut être assez simple pour que, dès lors, l'équation V=0 représente toutes ses parties; et l'expression (1) de V constitue, par conséquent, la solution cherchée. C'est ce qui arrive en particulier, comme on voit au numéro cité  $450^*$ , pour une section soit elliptique, soit triangulaire équilatérale.

Dans le cas contraire, la même expression bien continue (1) se trouvant ainsi nulle aux 2n+1 points choisis, c'est-à-dire en des points d'autant plus rapprochés les uns des autres qu'on aura pris n plus élevé, il lui arrivera de rester, dans les courts intervalles qui les relient, une fraction pratiquement insensible de ses valcurs (1) à l'intérieur de  $\sigma$  et notamment de celle V' (ordinairement maximum), qui se produit au centre ou de figure, ou de gravité, de la section. On pourra donc admettre alors que le polynome (1) est une expression approchée des vitesses, suffisante pour les besoins de la pratique.

On l'améliorera d'ailleurs, en retranchant du second membre de (1) ou, ce qui revient au même, du terme constant  $A_0$ , la valeur moyenne que donnera la formule (1) pour V tout le long du contour  $\chi$ , de manière à annuler finalement cette valeur moyenne. L'action de la paroi sera ainsi fictivement remplacée par une influence retardatrice capable d'y produire en certains endroits de petites vitesses négatives, compensant les petites vitesses positives qui y subsisteront ailleurs. Non seulement les plus grands écarts des vitesses ainsi tolérées ou supposées à la paroi, d'avec leurs vraies valeurs zéro, seront de la sorte atténués, mais, surtout, les effets généraux qu'auraient ces écarts, ou le mode de résistance censé les produire, sur les vitesses (à l'intérieur) en résultant, par exemple, sur la vitesse moyenne U à travers toute l'aire  $\sigma$  et sur la vitesse V' au centre, se trouveront neutralisés ou compensés le mieux possible. Il y aura donc lieu de regarder comme pra-

tiquement exactes les deux vitesses, maxima V' et de débit U, auxquelles conduira la formule (1) corrigée de la sorte.

III. L'exemple le plus intéressant qu'on puisse donner de cette intégration approchée par la formule (1), est celui de la section carrée  $\sigma = 4a^2$ , compris dans le cas, un peu plus général, de la section rectangulaire  $\sigma = 4ab$  à contour représenté par l'équation  $(x^2 - a^2)(y^2 - b^2) = 0$ , cas où la solution exacte consiste dans la série infinie de termes transcendants due à Fourier.

Jetons un coup d'œil sur ce cas plus général.

Et, d'abord, la symétrie du rectangle par rapport aux deux axes des y et des x astreint l'expression de V à ne contenir x et y que par leurs carrés  $x^2$ ,  $y^2$ ; en sorte que tous les coefficients B s'y annulent, et, même, les coefficients A d'indice impair. Il n'y subsiste donc que  $A_0$ ,  $A_2$ ,  $A_4$ ,  $A_6$ , .... Si l'on commence par s'y borner à  $A_0$ , tout ce qu'on pourra faire pour vérifier la condition au contour sera d'annuler V aux quatre sommets, savoir, pour l'unique système de valeurs  $(x^2 = a^2, y^2 = b^2)$ . Une première approximation exige donc que l'on prenne, en même temps, les deux coefficients suivants  $A_2$ ,  $A_4$ , afin de pouvoir, aussi, annuler V aux milieux des côtés, c'est-à-dire, pour les deux systèmes de valeurs  $(x^2 = a^2, y^2 = o)$ ,  $(x^2 = o, y^2 = b^2)$ .

Et chaque degré ultérieur d'approximation exigera, de même, deux coefficients pairs A de plus, pour qu'on puisse annuler V, en sus, soit aux milieux des demi-côtés, soit à leurs tiers et à leurs deux-tiers, soit à leurs quarts, deux-quarts et trois-quarts, etc.

IV. Mais arrêtons-nous seulement au cas du carré, où b=a et où la figure admet comme axes de symétrie, outre les deux médianes axes des x et des y, les deux diagonales, bissectrices de leurs angles. L'expression de V y sera donc symétrique en x et en y; de sorte qu'il suffira d'y vérifier explicitement la condition V=0 sur un seul demi-côté, par exemple, pour y=a et x croissant de zéro à a. Or, la première approximation, obtenue au même numéro cité  $450^*$  de mon Cours d'Analyse infinitésimale pour la Mécanique et la Physique [p.  $425^*$ , formule (69)], donne, en observant que

$$a^{2} = \frac{\sigma}{4},$$
(2) 
$$V = \frac{K\sigma}{16} \left( 1 - \frac{x^{2} + y^{2}}{a^{2}} + \frac{a^{4} - x^{4} + 6x^{2}y^{2} - y^{4}}{5a^{4}} \right).$$

Il en résulte que, si on la complète par des termes pris à la série en-

tière (1), les seuls susceptibles de figurer dans ce complément seront ceux où  $x^2$  et  $y^2$  se trouvent associés symétriquement, savoir, ceux à coefficients A affectés d'un indice multiple de 4,  $A_0$ ,  $A_4$ ,  $A_8$ ,  $A_{12}$ ,  $A_{16}$ , .... Pour simplifier l'écriture de ces termes, nous y remplacerons  $A_0$ ,  $A_4$ ,  $A_8$ , ..., respectivement par  $\frac{A}{a^0}$ ,  $\frac{B}{a^4}$ ,  $\frac{C}{a^8}$ , ...; et nous poserons

$$\frac{x}{a} = \xi, \qquad \frac{y}{a} = n,$$

de manière que, si l'expression cherchée de V, plus approchée que (2), est prise de la forme

(4) 
$$V = \frac{K\sigma}{16} \left[ 1 - \xi^2 - \eta^2 + \frac{1}{5} (1 - \xi^4 + 6\xi^2 \eta^2 - \eta^4) + \frac{1}{5} \Phi \right],$$

ou que  $\Phi$  désigne (proportionnellement) sa partie encore inconnue, l'on ait

(5) 
$$\Phi = A + B(\xi^{4} - 6\xi^{2}\eta^{2} + \eta^{4}) + C(\xi^{8} - 28\xi^{6}\eta^{2} + 70\xi^{4}\eta^{4} - 28\xi^{2}\eta^{6} + \eta^{8}) + D(\xi^{12} - 66\xi^{10}\eta^{2} + 495\xi^{8}\eta^{4} - 924\xi^{6}\eta^{6} + 495\xi^{5}\eta^{8} - 66\xi^{2}\eta^{10} + \eta^{12}) + \dots$$

Tout le long du côté y = b ou  $\eta = 1$ , où nous voulons avoir V = 0 depuis x = 0 jusqu'à x = a, c'est-à-dire entre les deux limites  $\xi = 0$  et  $\xi = 1$ , cette expression devient

(6) (pour 
$$\eta = 1$$
),  $\Phi = A + B(1 - 6\xi^2 + \xi^4) + C(1 - 28\xi^2 + 70\xi^4 - 28\xi^6 + \xi^8) + D(1 - 66\xi^2 + 495\xi^4 - 924\xi^6 + 495\xi^8 - 66\xi^{10} + \xi^{12}) + \dots$ 

tandis que le quintuple de la partie de (4), entre crochets, de première approximation, ou autre que  $\frac{1}{5}\Phi$ , s'y réduit à

$$\xi^2 - \xi^4$$
.

Il faut donc écrire que la somme algébrique de cette expression (7) et de l'expression (6) de  $\Phi$  s'annule, pour les valeurs de  $\xi$  équidistantes, allant de  $\xi = 0$  à  $\xi = 1$ , en nombre total pareil à celui des coefficients A, B, C, D, ... que l'on veut garder.

Comme A et B sont nuls à la première approximation, les approximations ultérieures exigeront que l'on conserve, outre A et B, soit C, soit C et D, soit C, D et E; etc. Dans tous les cas, on devra d'abord avoir  $\Phi$  égal à (7) changé de signe, aux deux limites  $\xi = 0$  et  $\xi = 1$ ; ce qui détermine A et B en fonction des constantes suivantes C, D, E, ...:

(8) 
$$B = 3C - 13D + ..., A = 4(-C + 3D - ...)$$

V. Or gardons, en outre, C et D. Alors nous devons égaler (6) à (7) changé de signe, pour  $\xi = \frac{1}{3}$  et pour  $\xi = \frac{2}{3}$ . Les deux équations obtenues seront, après quelques réductions évidentes,

$$-282204C + 404612D = -224370C + 999140D = -81^2$$
.

Et il viendra pour A, B, C, D les valeurs, malheureusement assez complexes,

(9) 
$$D = -\frac{119.81^2}{10.39337142}$$
,  $C = \frac{99088.81}{10.39337142}$ ,  $B = \frac{140857.81.3}{10.39337142}$ ,  $A = -\frac{128005.81.4}{10.39337142}$ 

On les portera dans la formule (4) des vitesses, corrigée comme il a été dit, ou réduite de manière à avoir la moyenne zéro le long du contour. Elle est alors

(10) 
$$V = \frac{K\sigma}{16} \left[ \frac{73}{75} - \xi^2 - \eta^2 + \frac{1}{5} (1 - \xi^4 + 6\xi^2 \eta^2 - \eta^4) + \frac{1}{5} \Phi' \right]$$

avec

$$\begin{split} \text{(II)} \ \ \Phi' &= B \left( \frac{4}{5} + \xi^4 - 6\xi^2 \, z^2 + \eta^4 \right) + C \left( -\frac{16}{9} + \xi^8 - 28\xi^6 \, \eta^2 + 70\xi^4 \, \eta^4 - 28\xi^2 \, \eta^6 + \eta^8 \right) \\ &+ D \left( \frac{64}{13} + \xi^{12} - 66\xi^{10} \, \eta^2 + 495\xi^8 \, \eta^4 - 924\xi^6 \, \eta^6 + 495\xi^4 \, \eta^8 - 66\xi^2 \, \eta^{10} + \eta^{12} \right) + \dots \end{split}$$

VI. Il en résulte pour la vitesse moyenne ou de débit U la formule usuelle  $U = k K \sigma$ , avec la valeur numérique suivante du coefficient k, caractéristique de la forme carrée,

(12) 
$$k = \frac{1}{100} \left[ \frac{7}{2} + 2 \left( \frac{8}{3} - \frac{8C}{9} \right) + \frac{480}{7.13} D + ... \right]$$
$$= \frac{1}{100} \left( \frac{7}{2} + \frac{9.3200797}{13.196685710} \right) = 0.0351137....$$

J'avais déjà donné de k, au n° 450\* cité plus haut (¹), la première approximation  $\frac{7}{200} = 0.035$ , excellente valeur pratique, obtenue presque sans calcul et approchée pour le moins au 240<sup>ième</sup> près, par défaut. Ici, le troisième chiffre significatif 1 est également exact, la vraie valeur de k, fournie par la solution de Fourier, étant 0,03514....

<sup>(1)</sup> Page 426\*. Je profite de l'occasion pour signaler une faute d'impression qui s'est glissée, à cette page, dans les expressions de U figurant aux trois dernières lignes : ce n'est pas le facteur  $\sigma^2$ , mais seulement le facteur  $\sigma$ , qui doit s'y trouver :  $\sigma^2$  serait dans l'expression du débit.

On peut, certes, trouver un peu laborieux le gain de cette troisième décimale. Mais il l'a été, probablement, encore plus par le calcul de cette solution transcendante de Fourier en série trigonométrique de cosinus et d'exponentielles, quoique M. de Saint-Venant, et plus tard moi-même sous une autre forme (¹), eussions employé dans cette question les Tables des fonctions logarithmique et circulaires, dont la construction a été autrefois une œuvre gigantesque.

On voit combien deviendrait pénible la détermination, par les polynomes, des chiffres suivants. Mais déjà la valeur obtenue, k = 0.035114 environ, n'est en erreur relative que de moins d'un millième et se trouve plus que suffisante pour la pratique.

PHYSIOLOGIE. — De la non accoutumance héréditaire des microrganismes (ferment lactique) aux milieux peu nutritifs. Note de M. Charles Richet.

J'ai montré dans une Note précédente (2) que le ferment lactique s'accoutume aux solutions toxiques, et j'ai appelé rapport d'activité le rapport d'acidité entre deux liqueurs ayant fermenté (fermentation lactique acide), dont l'une avait été ensemencée par un ferment cultivé sur milieu normal; l'autre, par un ferment cultivé sur milieu toxique.

Si, dans un milieu toxique, le ferment cultivé sur milieu normal donne 100, le ferment, cultivé sur milieu toxique, donnera 150 ou 200, ou même 250 (dans ce même milieu).

Il était intéressant de rechercher si le ferment lactique qui s'accoutume si bien, au bout de plusieurs ensemencements successifs, aux substances toxiques qu'on introduit dans le lait, son normal aliment, peut de même s'accoutumer à vivre dans un milieu pauvre, en état d'inanition pour ainsi dire.

L'expérience a donné des résultats imprévus.

Elle est facile à instituer. Elle consiste simplement à faire avec de l'eau distillée des dilutions de plus en plus étendues de lait normal, et à prendre comme ferment d'ensemencement celui qui a poussé successivement sur un milieu pauvre, par comparaison avec le ferment qui a poussé successivement sur un milieu normal, riche.

<sup>(1)</sup> Journal de Mathématiques pures et appliquées, 2° série, t. XIII, 1868, p. 393. (2) Comptes rendus, t. 158, 1914, p. 764-770.

Pour que la fermentation puisse se faire, j'ajoutais à l'eau de dilution une certaine quantité de lactose (40<sup>s</sup> par litre, comme dans le lait), de sorte que la pauvreté du liquide nutritif portait sur la pauvreté en albumines, graisses et sels, et non la pauvreté en hydrate de carbone fermentescible.

Voici d'abord la décroissance de l'activité de la fermentation à mesure que le lait est plus dilué (moyenne de 5 dosages pour chaque chiffre):

		En chiffres ábsolus (¹).	Pour 100.
Lait dilu	éà ½	150,6	100
»	à ‡	116,0	77
»	à ½	$79,6$	<b>5</b> 3
n	$\hat{a}_{\frac{1}{16}}$	58,1	39
n	$\hat{a}_{\frac{1}{32}}$	$32,6$	22
»	à 1/6	13,5	9

Supposons égale à roo l'acidité du ferment ayant poussé successivement sur du lait dilué à  $\frac{1}{2}$  (pris comme témoin), quelle sera l'acidité du ferment ayant poussé successivement sur du lait pauvre (dilué à  $\frac{1}{8}$ )?

Voici pendant 10 jours successifs le rapport d'activité du ferment cultivé en milieu normal (lait dilué à  $\frac{1}{2}$ ) et du ferment cultivé en milieu pauvre (lait dilué à  $\frac{1}{8}$ ) (l'acidité des mêmes laits ensemencés par du ferment ayant poussé sur du lait dilué à  $\frac{1}{2}$  étant égale à 100):

	Lait à 🖟	Lait à ¼.	Lait à ‡.	Lait à 1.	Lait à 🛂.
	<b>85</b>	74	78	78	72
	97	46	50	62	81
	78	51	<b>5</b> 8	65	100
	92	62	55	<del>7</del> 3	62
	89	79	59	80	86
	91	71	45	93	86
-	76	- 77	59	59	58
	<del>,</del> 6	84	65	103	5 <sub>7</sub>
	93	82	97	148(?)	91
	77	$7^2$	83	87	63
Moyennes.:.	85	71	66	87	74

En partageant cette expérience de 10 jours en deux groupes de cinq,

<sup>(1)</sup> Ces chiffres représentent, en centimètres cubes, les quantités d'une solution de potasse à 2 pour 1000, nécessaires pour saturer l'acide lactique produit, en 24 heures, par la fermentation de 100<sup>cm3</sup> de liqueur lactée.

on a:

α.	Lait à 1/2.	Lait à 1/4.	Lait à $\frac{1}{8}$ .	Lait à 1/16.	Lait à 1/32.
Ginq premiers jours	88	62	6o	72	8o
Cinq derniers jours	82	77	70	98(?)	71

Par conséquent il n'y a pas eu d'accoutumance appréciable, et constamment le ferment cultivé sur milieu pauvre a poussé moins bien, dans ce même milieu pauvre, que le ferment normal.

Donc le ferment ne s'est pas accoutumé à l'inanition.

Ainsi l'accoutumance, qui est si facile pour les milieux toxiques, ne se fait pas pour les milieux pauvres.

J'ai aussi comparé le ferment ayant poussé successivement sur du lait dilué à ½ au ferment ayant poussé successivement sur du lait non dilué, et j'ai retrouvé la même loi.

Soit 100 l'activité du ferment ayant poussé sur du lait normal; voici quelle a été l'activité du ferment ayant poussé sur du lait à ½ (pendant 5 jours):

1	Lait normal.	Lait à ½.	Lait à 1/4.	Lait à 🔒.
	95	- 86	97	103
	86	82	88	80
	77.	86	66	81
	86	75	100	84
	<del>7</del> 6	74	105	74
Moyennes	. 84	77	91	84

Ainsi, même dans le lait dilué seulement à ½, le ferment ne s'est pas accoutumé à la dilution; et, ensemencé sur d'autres liqueurs lactées plus ou moins diluées, il pousse toujours moins bien que le ferment qui a poussé sur du lait normal.

Afin de mettre mieux en lumière cette non accoutumance du ferment lactique à un milieu pauvre, je donnerai quelques chiffres qui prouvent son extraordinaire accoutumance à un métal rare, au thallium (nitrate de thallium).

Par une série d'ensemencements successifs et progressifs, j'avais habitué le ferment à vivre dans une solution contenant 15,75 de nitrate de thallium. Appelons A une solution lactée à 25,77 de nitrate de thallium par litre; B, la même solution avec 25; C, avec 15,75; D, avec 05,175; E, avec 05,085. Nous comparerons l'activité du ferment normal à celle du ferment habitué

au milieu E, et nous ferons égale à 100 l'activité du ferment normal (1). On a eu alors successivement (pendant 16 jours consécutifs):

Lait normal					
(dilué à ½).	E.	D.	C.	в.	$\mathbf{A}$ .
33 · ·	110	116	<b>45</b> 0	+	4ου -
43.	138	124	36o.	900.	300
32	116	144	48o	83o	+
71	106	+	+	+	+-
58	103	100	+	+	+
42	166	205	+	+	+
48	150	148	280	+	+
5 <sub>7</sub>	93	99	<b>45</b> 0	230	+
55	105	. 120	+	+	<del>-i-</del>
<b>. 26</b>	118	88	+	+	+
26	107	188	400	+	+
27	54	36	240	720	+
. 30	110	· • 75 •	+ .	- -	· <del>+</del>
49	128 .	126	+	+	+
43	90	139	+	+	+
66	102	114	685	+	
Moy. $\overline{44}$	III	121			

Il résulte de cette expérience :

- 1º Que le ferment habitué au thallium pousse mal dans du lait normal (44 si la fermentation normale est égale à 100);
- 2º Que le ferment habitué pousse bien dans des laits contenant la forte proportion de 2<sup>g</sup> de nitrate de thallium par litre;
- 3º Que, même dans des liqueurs ne contenant que os,085 de nitrate de thallium par litre, l'accoutumance au thallium apparaît encore, puisque le ferment habitué donne dans ces liqueurs 111, au lieu de 100 que donne le ferment normal.

Si j'ai donné ici cette expérience, c'est pour montrer combien l'accoutumance aux milieux toxiques contraste avec la non accoutumance aux milieux pauvres.

De la se peut, en physiologie générale, conclure ceci, qui est important (2):

<sup>(1)</sup> On a marqué de + les cas dans lesquels le ferment accoutumé avait poussé, plus ou moins activement, sur les laits contenant du nitrate de thallium, tandis que le ferment normal n'avait pas poussé du tout, ou à peine. (Rapport supérieur à 1000.)

<sup>(2)</sup> Mais cependant qui ne s'applique jusqu'à présent qu'au ferment lactique.

Par la vie prolongée de générations successives sur un milieu toxique, l'espèce se transforme, et il se fait des races, des variétés, ayant des propriétés physiologiques spéciales.

Au contraire, par la vie prolongée de générations successives dans un milieu pauvre, l'espèce ne se modifie pas et le ferment qui a vécu dans des

milieux dilués est toujours le même.

Autrement dit encore, le ferment lactique s'habitue aux poisons : il ne s'habitue pas à l'inanition.

M. CHARLES MOUREU, en présentant un Mémoire sur « Les gaz rares des grisous », s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de présenter à l'Académie un Mémoire intitulé: Les gaz rares des grisous, que je viens de publier, en collaboration avec M. Adolphe Lepade, dans les Annales des Mines ('). Cette brochure (2) comprend l'exposé complet des travaux que nous avons exécutés, au cours de ces dernières années, sur un sujet particulièrement intéressant pour la Physique du Globe, en raison de la nature si originale des cinq gaz considérés: hélium, néon, argon, krypton, xénon, et à cause, surtout, de l'étroite parenté de l'un d'eux, l'hélium, avec les corps radioactifs.

Après une Introduction où sont résumées à grands traits nos recherches

sur les gaz thermaux, le Mémoire se divise en trois Chapitres:

Le premier, le plus long, est exclusivement consacré à la technique expérimentale. On y trouvera décrit, avec un grand luxe de détails, le procédé que nous avons mis en œuvre pour brûler, absolument à l'abri de l'air, des volumes relativement considérables de grisou (environ 20<sup>1</sup> dans chaque cas), et préparer ainsi l'azote brut (azote + gaz rares), qui était ensuite examiné à la manière d'un « gaz spontané » de source thermale (3). Nous exposons ensuite les méthodes de détermination du radium et du thorium dans la houille. La dernière a été de notre part l'objet d'une étude toute spéciale.

Le second Chapitre a trait aux résultats de nos différentes mesures: résultats numériques relatifs à l'analyse des grisous et à la radioctivité des grisous et des houilles, débits divers, dont quelques-uns sont énormes (hélium).

<sup>(1)</sup> Livraison de mai 1914.

<sup>(2) 104</sup> pages in-8°, avec planches et figures.

<sup>(3)</sup> Journ. de Chim. phys., t. XI, no 1, p. 73. C. R., 1914, 1st Semestre. (T. 158, No 24.)

Nous développons, dans le troisième Chapitre, une série de remarques sur la composition des grisous et des mélanges gazeux naturels analogues, ainsi que sur l'hélium des grisous et la radioactivité, et nous insistons longuement, en rapprochant le fait du fait analogue que nous avons antérieurement mis en évidence dans les gaz thermaux, sur la constance des rapports mutuels des gaz rares entre eux, hormis l'hélium, et avec l'azote, constance qui est attribuable, sans nul doute, à l'inertie chimique de ces gaz. De l'ensemble de nos observations nous concluons que tous les azotes bruts de la nature (azote brut de l'air, des gaz thermaux, des grisous, des gaz de pétrole, etc.) doivent avoir la même provenance et remonter à l'époque de la nébuleuse, où ils prirent leur cachet d'origine pour le garder intact jusqu'à nos jours.

M. PIERRE DUHEM, en faisant hommage à l'Académie du Tome II de son Ouvrage intitulé: Le Système du Monde, Histoire des doctrines cosmologiques de Platon à Copernic, adresse la lettre suivante:

Des six Chapitres que contient ce Volume, les cinq premiers ont pour objet d'achever la première Partie, l'étude de la Cosmologie hellénique.

La connaissance des dimensions du Monde est un problème qui a vivement sollicité l'attention des Anciens. Dès avant Aristote, ils possédaient une mesure de la circonférence de la Terre, mesure qu'Ératosthène devait rendre plus exacte. Mais pour connaître la distance des astres, ils furent longtemps réduits à user de considérations étranges sur l'harmonie des sphères. Aristarque de Samos donna enfin une méthode scientifique, encore que sujette à erreur dans l'application, pour déterminer la distance et la grandeur du Soleil et de la Lune; Hipparque et Ptolémée lui substituèrent une méthode peu différente fondée sur l'emploi des parallaxes.

Pour connaître les distances de la terre aux astres autres que la Lune et le Soleil, une hypothèse ingénieuse avait été proposée; elle consistait à supposer connue la distance de la Terre à la Lune, que les méthodes d'Aristarque, d'Hipparque et de Ptolémée avaient, en effet, donnée avec une assez grande exactitude, et à donner tout juste, à la sphère qui contenait chaque astre, l'épaisseur nécessaire pour qu'on y pût tracer les divers cercles considérés par l'Almageste. Cette méthode comportait un contrôle: elle redonnait, en effet, à la distance entre le Soleil et la Terre, la valeur, si défectueuse d'ailleurs, qu'avaient fournie les déterminations d'Aristarque,

d'Hipparque et de Ptolémée. Le détail de cette méthode et des résultats qu'elle fournissait ne nous est connu que par des auteurs arabes; mais divers témoignages nous assurent qu'elle avait été imaginée par les Grecs.

Entre Physiciens et Astronomes, un long débat s'éleva, d'abord chez les Hellènes, puis chez les Sémites. Il s'agissait de définir exactement la nature et la valeur des hypothèses astronomiques. Ces hypothèses ont-elles pour objet de nous renseigner sur la nature même des corps célestes, cas auquel elles se doivent autoriser de la Philosophie naturelle? Ne sont-elles que des artifices propres à sauver les apparences et à permettre le calcul des mouvements célestes, cas auquel elles ne sont justiciables que de l'accord entre ce calcul et l'observation? Cette querelle est, on le voit, bien voisine de celle qui s'est discutée de notre temps au sujet de la valeur des théories physiques. Il est piquant de remarquer que chacune des solutions proposées de nos jours avait déjà, dans le monde hellénique, ses partisans.

Parmi les théories astronomiques que proposaient, contre le système de l'Almageste, ceux qui voulaient emprunter leurs hypothèses à la Philosophie naturelle, on doit surtout citer celle qu'expose la Théorie des planètes d'Al Bitrogi (Alpétragius). Au Moyen Age et au temps de la Renaissance, ce système sera souvent opposé à celui de Ptolémée. Or le traité qui l'expose paraît n'être qu'un écrit grec démarqué par un Arabe. On en peut dire autant des Neuf livres d'Astronomie de Djéber ben Afflah. La Science grecque semble donc avoir possédé une école d'astronomes théoriciens, postérieurs à Ptolémée et adversaires de Ptolémée, dont des Arabes plagiaires nous ont seuls gardé les reliques.

La détermination de la loi qui régit la précession des équinoxes devait grandement préoccuper les astronomes jusqu'au temps de Copernic. Les Grecs et les Arabes s'en sont montrés fort soucieux. Hipparque et Ptolémée expliquaient le mouvement de précession des équinoxes par une lente rotation du ciel autour des pôles de l'écliptique. Mais certains astronomes grecs avaient déjà proposé de substituer un mouvement oscillatoire à cette rotation uniforme. Cette hypothèse de l'accès et du recès sollicita vivement l'attention des Arabes. Elle prit, chez eux, une forme ingénieuse dont Al Karkali se servit pour construire les Tables de Tolède, et que les auteurs des Tables Alphonsines combinèrent avec l'hypothèse d'Hipparque et de Ptolémée. On donne comme de Thâbit ben Kourrah un certain Tractatus de motu octavæ sphæræ où ce système est exposé. La discussion des témoignages arabes et juifs paraît indiquer que ce livre est plutôt d'Al Karkali.

La théorie des marées ne paraît guère avoir préoccupé les Grecs avant le

temps d'Alexandre. Mais Ératosthène avait déjà des idées exactes sur la relation qui unit le flux et le reflux de la mer au mouvement de la Lune, et le stoïcien Posidonius connaissait fort bien les diverses périodes diurne, mensuelle et annuelle de la marée.

Pour Posidonius comme pour toute l'Antiquité, la théorie des marées se rattachait aux principes de l'Astrologie dont elle donnait la preuve la plus manifeste. Il y a donc lieu d'examiner de près quels étaient ces principes et quelles en furent les conséquences. La loi rigoureuse que les mouvements des corps célestes étaient censés imposer aux choses d'ici-bas soulevait l'éternel conflit entre le déterminisme et le libre arbitre. D'autre part, l'extension des influences célestes à tous les changements du monde sublunaire établissait un pacte entre l'Astrologie et l'Alchimie; des croyances astrologiques, on est ainsi conduit à rapprocher les dogmes de l'Alchimie grecque, tels que les textes publiés par MM. Berthelot et Ruelle nous permettent de les connaître.

L'étude de l'Astronomie du Moyen Age doit former la seconde Partie de l'Ouvrage. De cette partie, le présent Volume ne contient qu'un seul Chapitre, celui qui en est comme l'introduction. Ce Chapitre est intitulé: La Cosmologie des Pères de l'Église.

Les Pères de l'Église ne se souciaient pas directement de la Physique. Mais le désir de défendre le Christianisme les conduisit à attaquer plusieurs doctrines essentielles des Physiques antiques; la théorie du temps, la croyance à la Grande Année, les doctrines astrologiques, la notion de matière première furent, de leur part et, en particulier, de la part de Saint Augustin, les objets de vives critiques et de tentatives hardies. Ainsi commença de s'ouvrir la brèche par laquelle, un jour, devait passer la Science moderne.

RÉSISTANCE DES MATÉRIAUX. — Mesure du retrait, des efforts, de l'élasticité et de la résistance du béton dans les constructions en béton armé. Note de M. Considère.

Mesure des flèches produites par les surcharges. — On appelle flèche d'épreuve l'abaissement qu'une voûte subit à la clé lorsqu'on lui impose la surcharge fixée par le cahier des charges. Elle dépend presque exclusivement de la pression moyenne que la poussée impose à la voûte et qui n'utilise qu'une petite part de sa résistance. Très faiblement influencée par les

efforts de flexion qui sont, en général, la cause principale de la fatigue des voûtes, la flèche d'épreuve ne donne aucune indication sur les maxima des efforts locaux, dont l'importance est très prépondérante au point de vue de la sécurité des constructions.

Mesure des déformations locales. — Plus utile que la mesure usuelle des flèches d'épreuve, celle des déformations ne jette cependant aucune lumière sur les valeurs absolues des efforts totaux. Pour tirer de la mesure des déformations la seule indication qu'elle puisse donner, c'est-à-dire les variations des efforts, il faudrait connaître les valeurs réelles des coefficients d'élasticité sur lesquelles on fait des hypothèses plus ou moins plausibles sans les mesurer.

Nouvelle application de la mesure des flèches à la détermination du retrait.

— Dans une voûte qui repose sur des culées immobiles, les variations de sa longueur peuvent seules produire des variations notables de la flèche. Tant que le poids du pont reste le même, les variations de longueur de la voûte pendant un laps de temps trop court pour permettre un retrait notable ou une variation importante de l'état hygrométrique du béton, ne sauraient donc avoir d'autre cause que la variation de la température du béton.

Soient  $\Delta \tau$  la différence des températures du béton constatées au moment de deux nivellements très rapprochés dans le temps,  $\Delta f$  la différence des flèches observées et K le coefficient de dilatation du béton armé,  $m = \frac{K\Delta \tau}{\Delta f}$  est, pour la voûte étudiée, le rapport caractéristique des variations de sa longueur, quelle qu'en soit la cause, aux variations de flèche qu'elles produisent. On obtient ainsi directement ce rapport que, jusqu'à présent, on a déduit de calculs complexes dont les résultats sont incertains pour les ponts à tympans rigides plus ou moins ajourés. Ce rapport permet de déterminer très simplement la valeur du retrait.

A deux époques suffisamment éloignées pour que, dans l'intervalle, le retrait ait une valeur notable, on détermine par des nivellements de précision les hauteurs de repères placés à la clef de la voûte. Pour ces opérations, on choisit des temps couverts, à température peu variable, et l'on mesure, en différents points de la voûte, la température du béton.

Soient h et h' les niveaux constatés des repères,  $\tau$  et  $\tau'$  les températures moyennes du béton au moment des deux nivellements, la valeur du raccourcissement unitaire de la voûte qui s'est produit dans l'intervalle est

$$r = m (h - h') - K(\tau - \tau'),$$

r est le raccourcissement que, par suite du retrait, le béton a subi sous les pressions sensiblement constantes que lui imposait la poussée de la voûte; c'est ce raccourcissement qui produit les fatigues de flexion; il est donc inutile d'analyser l'influence que peut exercer sur sa valeur l'augmentation du coefficient d'élasticité survenue entre les deux nivellements qui tend à relever la voûte.

En commençant les nivellements aussitôt après le décintrement, en les répétant de manière à éliminer, dans les moyennes, les effets des variations alternatives d'humidité et en les continuant jusqu'au jour où la clé de voûte cessera de s'abaisser, on aura les éléments nécessaires pour construire la courbe du retrait postérieur au décintrement.

En ce qui concerne les effets du retrait des voûtes pendant leur séjour sur cintre, les nivellements de repères placés à la clé donneront des résultats moins précis mais très utiles néanmoins.

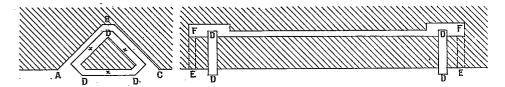
Quand on décintre une voûte, la poussée qui s'y produit provoque un raccourcissement du béton et un abaissement de la clé qui, tous deux, sont inversement proportionnels au coefficient d'élasticité de la voûte. On ne pourrait donc attribuer qu'aux effets du retrait entravé par le cintre, les différences que l'on constaterait entre la valeur réelle de l'abaissement produit par le décintrement et la valeur calculée en admettant que le coefficient d'élasticité du béton de la voûte soit égal à celui d'un béton armé identique dont le retrait n'aurait été entravé par aucune liaison extérieure. Pour déterminer ce coefficient d'élasticité normal, il suffit de soumettre à l'essai classique de compression des prismes témoins de béton armé comme la voûte et fabriqués en même temps que ses naissances, ses reins et sa clé, et dans des conditions absolument identiques.

Quoi qu'il en soit, les nivellements de la clé ne peuvent renseigner que sur l'une des causes de la fatigue des voûtes: le retrait. Pour atteindre le but que doivent viser les administrations et les constructeurs, c'est-à-dire pour déterminer les degrés de sécurité divers que présentent les constructions, il faut mesurer les efforts totaux qui s'y développent et les résistances des matériaux qui les supportent. Les essais usuels n'apprennent rien à cet égard, on l'a vu plus haut.

Nous allons indiquer une méthode de recherche de ces inconnues qui pourra certainement être perfectionnée et peut-être remplacée par d'autres. Ce que nous considérons comme capital et urgent, c'est la démonstration de l'insuffisance des essais dont on s'est contenté jusqu'ici et la définition du but qu'il faut viser.

#### Mesures des efforts totaux.

Par les procédés usités pour couper nettement les pierres dures, on fait dans la partie de la construction qu'on veut étudier, deux saignées AB et BC parallèles à la direction des efforts. On élargit ces saignées, aux extrémités, dans la mesure nécessaire pour la pose et le serrage de deux colliers DD dont chacun porte trois saillies destinées à servir de repères. Au moyen d'une règle métallique rigide terminée par deux becs dont l'un est muni d'un appareil micrométrique, on mesure les écartements des repères qui se correspondent deux à deux. Aux extrémités des saignées



longitudinales, on fait ensuite des saignées transversales EF qui achèvent de détacher le barreau.

Ainsi libéré des efforts (pressions, en général) qu'il subissait dans la construction, le barreau s'allonge.

Avec la même règle, on mesure immédiatement les écartements de ses repères.

L'augmentation unitaire de la longueur moyenne du barreau, calculée à l'aide des variations d'écartement des trois groupes de repères, est le quotient de la pression unitaire inconnue que le barreau subissait dans l'ouvrage, divisée par le coefficient d'élasticité.

Pour compléter les éléments nécessaires au calcul de cette pression unitaire, il ne reste qu'à mesurer le coefficient d'élasticité du barreau et l'essai classique de compression donne ce coefficient en même temps que la résistance à l'écrasement.

Le rapport de la résistance du barreau à la pression qu'il supportait en place est le critérium cherché: la marge de sécurité que l'ouvrage présente dans la région où était situé le barreau.

Il n'y a pas de voûtes où l'on ne puisse prélever sans danger quelques barreaux d'épreuves de o<sup>m</sup>,50 à o<sup>m</sup>,80 de longueur et de o<sup>m</sup>,03 à o<sup>m</sup>,06 d'épaisseur. En les découpant, on respectera facilement les frettes ainsi que les armatures principales auxquelles les barreaux seront parallèles. Quant aux faibles barres dirigées suivant les génératrices dont il n'est tenu aucun

compte dans les calculs de résistance, on pourra certainement en couper quelques-unes sans aucun inconvénient.

Dans les nouveaux ponts, on peut disposer les armatures de manière à faciliter le prélèvement des barreaux d'épreuve.

Assurément l'essai qui vient d'être décrit sera délicat et coûteux, mais cela n'a guère d'importance en regard des résultats qu'il doit donner. En effet, seule, la mesure des efforts totaux et des résistances peut faire connaître le mérite comparatif des divers types de ponts et donner des bases certaines au calcul des constructions en béton armé.

# CHIMIE MINÉRALE. — Sur la préparation des hydrates du sulfate de manganèse. Note (1) de M. R. DE FORCRAND.

A la suite des recherches que j'ai faites récemment sur les hydrates du sulfate ferreux (²), j'ai entrepris une étude semblable sur le sulfate manganeux, avec l'intention de la pousser plus à fond, en raison de la complication des faits annoncés jusqu'ici au sujet de l'hydratation de ce sulfate.

Les Ouvrages classiques nous apprennent en effet qu'il existerait des hydrates à 1, 2, 3, 4, 5, 6 et 7 molécules d'eau. Et lorsqu'on se reporte aux Mémoires des auteurs qui les ont décrits, on constate de grandes divergences et des affirmations dont plusieurs sont peu vraisemblables.

Sans doute, tout le monde est d'accord pour admettre que les hydrates les moins hydratés fournissent à 100° un sel qui a la composition du monohydrate, que tous ces composés donnent le sel anhydre à 280°-300°; que les dissolutions saturées à la température ordinaire fournissent, par évaporation lente, soit le tétrahydrate orthorhombique si l'on opère audessus de +20° environ, soit le pentahydrate bioblique au-dessous de cette limite, soit l'heptahydrate clinorhombique au voisinage de 0°.

Mais beaucoup d'autres observations relatives aux hydrates à 2, 3 ou 6 H<sup>2</sup>O ont été discutées et interprétées de diverses manières. L'existence même de ces trois hydrates est incertaine. Pour ma part, je n'ai pas pu reproduire l'hexahydrate, ni même sûrement le trihydrate, et il résulterait des recherches que je vais résumer qu'il existerait au moins deux sels anhydres, deux monohydrates, deux dihydrates.

<sup>(1)</sup> Reçue dans la séance du 8 juin 1914.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, t. 158, 1914, p. 20.

C'est qu'en effet la préparation de ces composés et le passage de l'un à l'autre ne sont pas des phénomènes aussi simples qu'on serait tenté de le supposer.

D'abord, s'il est vrai que dans cette série, comme dans toutes les autres analogues, le nombre de molécules d'eau retenues par le sel qui cristallise par évaporation lente d'une dissolution saturée est en partie sous la dépendance de la température, les hydrates étant, en général, d'autant plus riches en eau que la température est plus basse, d'autres facteurs interviennent aussi dans une certaine mesure, par exemple la présence ou l'absence dans l'atmosphère de germes de cristaux de telle ou telle espèce. C'est ainsi que l'heptahydrate est d'abord très difficile à obtenir, même à o°; mais lorsqu'on l'a préparé plusieurs fois, on peut le reproduire aisément jusqu'à + 18°, et si l'on a préparé plusieurs fois le tétrahydrate vers + 25°, on peut le reproduire même à 60° ou 70°. De pareils faits doivent se présenter dans des séries où la chaleur de fixation des molécules d'eau successives ne varie pas beaucoup; des causes secondaires peuvent alors provoquer la cristallisation dans des états d'hydratation différents. D'ailleurs l'étude, faite par Cottrel (1) et par Richards et Froprie (2), de la solubilité de plusieurs de ces hydrates explique assez bien ces phénomènes.

En outre, les procédés de déshydratation et de passage d'un hydrate relativement riche en eau à un hydrate moins riche sont habituellement : l'emploi de l'alcool, de l'acide sulfurique, l'efflorescence à froid ou à chaud. Aucun d'eux n'est à l'abri de critiques; l'alcool ou l'acide sulfurique peuvent être retenus par le sel; l'efflorescence, même à froid, est irrégulière lorsque les fragments sont un peu gros; la chaleur peut modifier l'état de polymérisation.

Thomsen, qui a laissé de bons travaux sur la stabilité des hydrates des sulfates de ce groupe, ne paraît pas avoir évité complètement ces écueils. Ainsi il a publié pour la chaleur de dissolution de divers hydrates et du sel anhydre, à + 19° environ, les nombres suivants ('):

	SO4Mn anhydre	
Hydrates à	1 H <sup>2</sup> O	+ 7,80
	2 H <sup>2</sup> ()	
	⟨ 3 H <sup>2</sup> O	+ 4,22
	4H <sup>2</sup> O	+ 2,24
	5H <sup>2</sup> O	+ 0,04

<sup>(1)</sup> J. of phys. Chem., t. IV, 1900, p. 651.

227

<sup>(2)</sup> Amer. chem. J., t. XXVI, 1901, p. 77.

<sup>(3)</sup> Thomsen, Thermochemische Untersuchungen, t. III, 1883, p. 143.

ce qui donnerait, pour les chaleurs de fixation des molécules d'eau liquide successives :

$$+5,97$$
  $+1,62$   $+1,98$   $+1,98$   $+2,20$ 

La dernière molécule d'eau serait donc plus solidement attachée que les trois précédentes, et la seconde serait moins bien fixée que les trois suivantes, résultats évidemment inadmissibles; si la polymérisation n'intervient pas, les nombres ne peuvent être que décroissants dans l'ordre adopté.

Pour reprendre cette question, je me suis imposé d'abord de n'employer ni alcool, ni acide sulfurique, ni lavage à l'éther, et de procéder soit par cristallisation des dissolutions saturées ou sursaturées, soit par efflorescence (c'est-à-dire par dissociation). J'ai institué deux séries d'expériences: A et B, les unes à froid, les autres à chaud.

Série A (à froid). — J'ai d'abord préparé, en opérant vers o°, l'heptahydrate déjà décrit par Regnault en 1841 et retrouvé en 1879 par M. A. Carnot (¹) dans un échantillon américain de la mission Chaper (mallardite). Je reviendrai plus tard sur ses propriétés assez singulières.

Je n'ai pu obtenir l'hexahydrate.

Le penta et le tétrahydrate se trouvent dans le commerce. On obtient d'ailleurs souvent, lorsqu'on cherche à les reproduire, des hydrates intermédiaires, tels que SO<sup>4</sup>Mn + 4,5 ou 4,67 H<sup>2</sup>O, qui sont sans doute des mélanges.

Mais je me suis surtout attaché à déshydrater progressivement le tétrahydrate par efflorescence, sans élever la température notablement.

Pour obtenir des résultats réguliers par cette méthode, on doit pulvériser d'abord très finement la matière initiale (ici SO<sup>4</sup>Mn + 4H<sup>2</sup>O), recueillir seulement ce qui passe au tamis de o<sup>mm</sup>, 5, puis étaler cette poudre très fine sur un large verre de montre et la mélanger de temps en temps avec un fil de platine pour assurer l'homogénéité.

En fait, la substance s'effleurit à peine à froid sous cloche sèche (P<sup>2</sup>O<sup>3</sup>) à la pression ordinaire. Dans le vide, j'ai obtenu après les deux premières semaines un produit retenant sensiblement 2 H<sup>2</sup>O; il avait perdu 1<sup>mol</sup> d'eau chaque semaine. Je n'ai pas constaté d'arrêt ou de ralentissement correspondant à 3 H<sup>2</sup>O. Il a fallu ensuite 3 semaines pour arriver à peu près à 1 H<sup>2</sup>O (en fait 1,08 H<sup>2</sup>O). Ce ralentissement dans la déshydratation paraît bien indiquer un dihydrate et un monohydrate.

Au delà l'efflorescence est sensiblement nulle dans ces conditions. Pour

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 88, 1879, p. 1268.

aller plus loin, j'ai enfermé le sel à 1,08 H<sup>2</sup>O dans un appareil clos pouvant être chauffé pendant longtemps à  $+45^{\circ}$  et soudé à un ballon contenant P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> et refroidi à  $-90^{\circ}$ .

J'ai constaté d'abord une perte assez rapide de 0,08 H<sup>2</sup>O. Puis la perte du poids est beaucoup plus lente. Au bout de 2 semaines le produit contenait 0,67 H<sup>2</sup>O; après une autre quinzaine je trouvai 0,609 H<sup>2</sup>O, et cette composition fut vérifiée par l'analyse. De ce ralentissement, on peut conclure à l'existence d'un hydrate intermédiaire entre le monohydrate et le sel anhydre (peut-être à 0,67 H<sup>2</sup>O ou à 0,50 H<sup>2</sup>O).

Enfin je chauffai la matière, dans le même appareil, à  $+75^{\circ}$  et au bout de 10 jours, j'obtins SO<sup>4</sup>Mn +0,51 H<sup>2</sup>O.

Série B (à chaud). — J'ai préparé un composé voisin du dihydrate par une méthode dérivée des expériences d'Etard, en partant d'une dissolution saturée à froid de SO<sup>4</sup>Mn + 4H<sup>2</sup>O, et la chauffant dans un ballon à 98° pendant qu'on activait l'évaporation par un courant d'air arrivant à la surface du liquide. On obtient ainsi un produit cristallin, rose clair, très adhérent au fond du ballon. Si l'expérience dure peu, la composition est voisine de 2H<sup>2</sup>O (en fait 1,95 H<sup>2</sup>O). Si elle se prolonge davantage on trouve 1,75 ou 1,51 H<sup>2</sup>O, et même 1,28 H<sup>2</sup>O. Il est probable que le dihydrate d'abord produit se déshydrate peu à peu au sein du liquide et tend vers le monohydrate.

D'autre part, j'ai réalisé l'expérience bien connue de la préparation du monohydrate à 100° par chauffage du tétrahydrate dans un courant d'air.

Enfin, j'ai obtenu maintes fois le sel anhydre par le même procédé, en chauffant à 280°-300°.

L'étude thermochimique de ces différents produits nous montrera qu'ils forment en réalité deux séries différentes d'hydrates isomères.

CHIMIE ORGANIQUE. — Dérivés du cyclopentadiène et de son dimère.

Note de MM. V. Grignard et Ch. Courtot (').

Nous avons déjà montré (2) que, dans l'indène et le fluorène, l'acidité du groupement CH2 était suffisante pour permettre à chacun de ces hydrocar-

<sup>(1)</sup> Une partie des résultats contenus dans cette Note ont été présentés au Congrès de l'A.F.A.S., à Tunis, 1913.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, t. 152, 1911, p. 272-1493; t. 154, 1912, p. 361; et Congrès de l'A.F.A.S. (Dijon), 1911, p. 189.

bures de donner un dérivé magnésien par double décomposition avec un magnésien ordinaire. Il était à prévoir que le cyclopentadiène, dans lequel le même enchaînement typique n'est pas alourdi par l'accolement d'un ou de deux noyaux benzéniques, présenterait à un plus haut degré encore la même propriété. C'est, en effet, ce qui a lieu.

Si l'on introduit dans la solution éthérée d'une molécule d'iodure de méthyl-magnésium ou de bromure d'éthyl-magnésium une molécule de cyclopentadiène (fraîchement préparé par dépolymérisation de son dimère), on constate, en maintenant à l'ébullition, qu'il se produit un dégagement gazeux régulier, dû à la réaction suivante:

$$C^{5}H^{6} + CH^{3}MgI = CH^{4} + C^{5}H^{5}MgI.$$

Cependant, au bout d'une douzaine d'heures, la réaction n'est pas complète et devient très lente. On obtient de meilleurs résultats en remplaçant, avant l'introduction du cyclopentadiène, une partie de l'éther par du toluène sec et en élevant la température vers 60°; la réaction est alors complète en 8 heures. Mais il est encore préférable d'ajouter, au lieu de toluène, de la ligroïne (60°-80°) bien sèche. Quoique le magnésien ne soit pas soluble dans la ligroïne qui dissout, au contraire, le cyclopentadiène, la réaction est beaucoup plus rapide que précédemment; elle est complète en trois heures, à 45°-50°. Le nouveau magnésien, soluble dans l'éther et dans le toluène, est insoluble dans la ligroïne et forme au-dessous d'elle une couche huileuse; mais si l'on agite fortement pendant le refroidissement (dans l'hydrogène sec), il précipite à l'état pulvérulent, sous une forme particulièrement favorable pour sa mise en œuvre.

Le magnésien du cyclopentadiène se prête aux réactions les plus diverses, mais la tendance bien connue de l'hydrocarbure à la dimérisation se manifeste encore chez ses dérivés immédiats, de sorte que, dans un certain nombre de cas, on ne réussit à isoler que des polymères qui doivent vraisemblablement, en général, être considérés comme des dérivés du dicyclopentadiène, bien que leur poids moléculaire n'ait pu être déterminé.

1º Ainsi, quand on fait réagir l'iode (I²) sur la solution toluénique, suivant la méthode de Bodroux, on aboutit à une poudre noire, insoluble dans les dissolvants usuels et incristallisable. Le dosage de l'iode répond nettement à la formule C³H³I, mais nous sommes évidemment en présence d'un polymère. La portion huileuse qui l'accompagne se décompose explosivement quand on essaie de la distiller dans le vide.

2º Avec le brome, la réaction va plus loin, comme nous l'avons déjà observé dans le cas de l'indène. En opérant sur le bromomagnésien microcristallin, en suspension dans l'éther, en hydrolysant par une solution de chlorhydrate d'ammoniaque et d'ammoniaque (Klages), et en effectuant tous les traitements à basse température, on isole de beaux petits prismes

incolores, fusibles à 60° (de l'alcool méthylique) et de formule C3H3Br3.

Ce tribromocyclopentène est d'ailleurs très peu stable; il ne tarde pas à jaunir, puis à se transformer en une poudre brun noirâtre qui est vraisemblablement le dimère, car on arrive directement à un produit semblable et de même composition en faisant réagir le brome sur la solution toluénique du magnésien. La réaction serait donc la suivante:

3º Dans l'espoir d'obtenir simplement le dérivé monobromé dont les aptitudes réactionnelles seraient considérables, nous avons essayé la méthode au bromure de cyanogène, indiquée par l'un de nous (¹), et qui nous avait bien réussi dans le cas de l'indène. Nous n'avons pu isoler qu'une poudre noirâtre, mélange, sans doute, de polymères bromés et cyanés, insoluble dans les dissolvants et que nous n'avons pu purifier.

4° Le chlorure de cyanogène (¹) nous a donné le dimère du nitrile sous forme d'une poudre brune que nous avons identifiée par saponification au moyen de la potasse alcoolique à 50 pour 100. Après 3 jours de chauffage, on obtient l'acide dicyclopentadiène-dicarbonique de Thiele (²),

5° Nous avons d'ailleurs préparé directement cet acide avec de bons rendements en faisant réagir le gaz carbonique sec sur notre magnésien, mais dans aucun cas nous n'avons réussi à isoler l'acide monomère, vraisemblablement trop instable.

6° Enfin, nous avons étudié l'action de quelques composés aldéhydiques ou cétoniques et nous n'avons plus constaté la tendance à la dimérisation qui était à peu près générale dans les cas précédents.

Ainsi, l'aldéhyde anisique ne nous a pas donné l'alcool correspondant, mais son produit de déshydratation, le *p-méthoxyphénylfulvène*, en cristaux rouges, fusibles à 70° (de l'alcool méthylique).

<sup>(1)</sup> V. GRIGNARD, Comptes rendus, t. 152, 1911, p. 388.

<sup>(2)</sup> D. ch. Ges., 1901, p. 68.

De même, l'acétone conduit directement au diméthylfulvène de Thiele, liquide jaune, bouillant à 47° sous 11 mm.

Au contraire, avec la benzophénone, nous avons obtenu un alcool qu'on peut appeler diphénylfulvanol et qui est le premier connu dans cette série. Il se présente en cristaux à peu près incolores, fusibles à 123°-124°; il est extrêmement oxydable et se résinifie complètement quand on essaie de le faire recristalliser dans un mélange d'éther et de ligroïne. L'acide chlorhydrique, le brome, le résinifient rapidement. Il se déshydrate spontanément, surtout à la lumière. On trouve, d'ailleurs, l'hydrocarbure correspondant à côté du fulvanol dans le produit de la réaction précédente; c'est le diphénylfulvène de Thiele (') qui cristallise en prismes rouge rubis, fusibles à 82°,

Ces recherches sont continuées.

HISTOLOGIE. — Isochromaticité des grains de ségrégation mûrs des cellules connectives rhagiocrines et des formations collagènes figurées du tissu conjonctif. Note de M. J. Renaut.

I. J'ai découvert et décrit en 1904 le dispositif caractéristique de l'activité sécrétoire du mode rhagiocrine dans les cellules connectives. Ces cellules élaborent, en leur cytoplasme, des grains de ségrégation particuliers. Ces grains occupent chacun une vacuole. Ils s'y développent et arrivent à maturité au sein du liquide vacuolaire, où ils puisent peu à peu et électivement leurs constituants: car, avant de se les incorporer, ils les y choisissent. Ce qui montre bien qu'il en est ainsi, c'est que certains colorants vitaux — tel, par exemple, le rouge neutre en solution isotonique — viennent directement s'accumuler dans les vacuoles et s'y concentrer sans du tout colorer les grains de la cellule vivante; tandis que d'autres, comme

<sup>(1)</sup> D. ch. Ges., 1900, p. 666.

le violet dahlia, passent d'emblée dans les grains et les teignent énergiquement dans les mêmes conditions. En d'autres termes, la paroi de la vacuole, bien que réalisant par rapport au plasma de la cellule un filtre électif, laisse passer, le cas échéant, des constituants du liquide vacuolaire, que n'admettent pas les grains, et, à côté de ceux-ci, d'autres constituants que ces mêmes grains admettent et fixent en eux. A ce dernier titre, on peut donc considérer les grains de ségrégation en voie de croissance et de maturation progressive, comme jouissant de la propriété que j'ai appelée avec Regaud éclectosomique.

Arrivé au point définitif de sa maturité en tant que grain, le grain pâlit, devient rapidement inconsistant et se dissout, exactement comme il arrive dans toute sécrétion glandulaire du mode rhagiocrine. Il ne passe jamais hors de la cellule à l'état figuré. Ici même, une question surgit forcément. A quelle fonctionnalité essentielle répond donc ici, dans une cellule connective quelconque, soit encore mobile, soit déjà fixée en place, un dispositif secrétoire d'ordre tellement élevé, qu'il soit cytologiquement superposable à celui d'une cellule pancréatique principale, par exemple? On se le demande d'autant plus, qu'alors que la cellule connective semble l'avoir perdu lorsqu'elle a vieilli, rien n'est plus facile que de l'y faire reparaître expérimentalement à coup sûr. Mais c'est ce à quoi jusqu'ici on n'a pu répondre, du moins catégoriquement.

II. En effet, s'il est vrai qu'on admet communément une relation de cause à effet entre l'activité des cellules connectives et l'apparition, toujours secondaire, des formations collagènes définitives de la trame conjonctive (faisceaux conjonctifs et lames pellucides), c'est toujours en vertu de considérations indirectes ou de faits méritant jusqu'ici confirmation. Et de tous ces faits invoqués, je n'en connais qu'un seul qui véritablement porte : celui-ci. Dans les tendons filiformes de la queue du Rat blanc, tant qu'on trouve des cellules connectives rhagiocrines, c'est-à-dire sécrétantes, entre les faisceaux conjonctifs, ceux-ci continuent de s'accroître en longueur et en diamètre; leurs fibrilles collagènes croissent en nombre. Par contre, chez un Rat de trois ans dont, comme tout le reste, les faisceaux tendineux ont depuis longtemps cessé de s'accroître, on ne trouve plus une seule cellule connective rhagiocrine dans les tendons filiformes; toutes y sont devenues quiescentes et n'ont plus ni vacuoles ni grains. La continuation de la croissance des faisceaux conjonctifs dépend donc ici exactement de celle de l'activité sécrétoire rhagiocrine des cellules connectives.

Mais ce fait demeure encore insuffisant. Ce qu'il met hors de doute, c'est, il est vrai, que tant qu'elles sécrètent des grains, les cellules connectives exercent, par rapport aux formations intercellulaires quelconques du tissu conjonctif, y compris les formations collagènes figurées, un rôle nourricier certain.

Cependant, on ne peut pas déduire de la que les cellules connectives en activité sécrétoire fournissent aux formations collagènes figurées un ou plusieurs éléments élaborés spécialement en vue de la production de celles-ci, autrement dit qui en soient des constituants spécifiques.

Pour qu'une telle déduction devînt légitime, il faudrait au moins démontrer qu'elles élaborent un de ces constituants, et qui même fût caractéristique ainsi que facilement identifiable. C'est la solution de ce problème, longtemps poursuivie par moi et mon collaborateur M. G. Dubreuil, qui fait l'objet de cette Note.

III. Lorsque, dans des conditions exactement déterminées, et qui sont identiques pour les deux, de fixation et de coloration, on voit en histologie deux formations telles qu'un grain de ségrégation en place dans sa cellule et une fibrille, une fibre ou une lame collagènes, se comporter exactement de la même façon, on peut d'abord présumer qu'elles pourraient bien renfermer des constituants identiques. Mais on ne sera sûr qu'il en est vraiment ainsi qu'à une seconde condition : c'est à savoir que cette manière exactement la même de se comporter se reproduise en présence d'une série de réactifs différents, mais dont chacun jouit, dans les conditions données, d'une électivité spécifique connue pour l'un des objets à comparer entre eux. On est dès lors autorisé à conclure que chacun des deux objets comparés renferme pour le moins un constituant identique. Ceci même n'est autre chose que l'application d'un principe que j'ai formulé depuis longtemps déjà, sous le nom de principe des méthodes convergentes. Nous l'avons appliqué ici à la solution du problème.

L'objet d'étude est l'épiploon du Lapin, fixé vivant de façon à conserver les grains de ségrégation des cellules connectives avec leur forme et leur volume exact (1). Cet épiploon renferme des formations collagènes de tous les ordres dont on connaît parfaitement aujourd'hui les colorants spécifiques. Voici maintenant comment ces

<sup>(1)</sup> Fixation rapide au liquide de Lenhossek durant 15 à 20 secondes. Lavage rapide à l'eau (4 à 5 secondes). Mordançage dans le bichromate de potasse en solution aqueuse à 3 pour 100, 80<sup>vol</sup>, formol 20<sup>vol</sup>, durant 4 à 5 jours. Conservation jusqu'à l'emploi dans une solution aqueuse de bichromate de potasse à 3 pour 100.

colorants vont agir, d'une part sur les collagènes figurés, d'autre part sur les grains de ségrégation mûrs des cellules connectives en général et plus particulièrement sur ceux des cellules clasmatocytiformes, qui sont les plus développés et les plus constants.

- A. Hématéine, éosine, bleu pour micrographie n° 2 (colorant spécifique des collagènes). Beaucoup de grains rouges teints par l'éosine; des grains bleus teints par le bleu pour micrographie (colorant spécifique des collagènes; les collagènes figurés sont bleus).
- B. Méthode de Mallory (fuchsine, bleu d'aniline, orange). Grains très rouges par la fuchsine, quelques grains bleus par le bleu d'aniline (colorant spécifique des collagènes; quelques grains cerclés de bleu imparfaitement mûris; grains brunâtres, à peine colorés.
- C. Méthode de Curtis, hématéine picro-ponceau (teint spécifiquement les collagènes en rouge ponceau). Quelques grains rouge ponceau vif, d'autres incolores.
- D. Méthode de Van Gieson, hématéine, picrofuchsine (teint spécifiquement les collagènes en rouge). Quelques grains se teignent en rouge; d'autres restent rosés, d'autres incolores.

Dans ces quatre méthodes, les grains de ségrégation mûrs des cellules connectives rhagiocrines (toujours en petit nombre au milieu des autres qui, non parvenus à maturité, se teignent par les colorants dits plasmatiques), sont exactement saisis et teints tout comme le sont les formations collagènes figurées par les colorants spécifiques de celles-ci. Nous sommes de la sorte amenés à conclure que le constituant qui les rend spécifiquement ainsi colorables, leur est fourni par le jeu même de l'activité sécrétoire des cellules connectives, qui le jettent en substance fondamentale intercellulaire transformable.

## PLIS CACHETÉS.

M. A. Perigaud demande l'ouverture d'un pli cacheté reçu dans la séance du 2 juin 1914 et inscrit sous le n° 8174.

Ce pli, ouvert en séance par M. le Président, contient une Note relative à un procédé sérothérapique pouvant être essayé contre les cancers et contre d'autres maladies infectieuses.

## CORRESPONDANCE.

- M. Ch. Deperer, au nom du Comité, invite l'Académie à se faire représenter, le 2 août prochain, à l'inauguration du monument élevé en l'honneur d'Ampère, à Poleymieux.
- MM. R. Jarry-Desloges, H. Lebesgue, Salet adressent des remercîments pour les distinctions que l'Académie a accordées à leurs travaux.
- M. Coount adresse un Rapport sur l'emploi qu'il a fait de la subvention qui lui a été accordée sur le Fonds Bonaparte en 1913.
- M. le Secrétaire perpétuel présente à l'Académie la deuxième édition de l'Ouvrage intitulé: Sayants du jour. Émile Pigard, biographie, bibliographie analytique des écrits, par Ernest Lebon.
- M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :
- 1° A. Berget. Les problèmes de l'atmosphère. (Présenté par S. A. S. le Prince de Monaco.)
- 2º Spongiaires provenant des campagnes scientifiques de la Princesse-Alice dans les mers du Nord (1898-1899—1906-1907), par ÉMILE TOPSENT. (Présenté par S. A. S. le Prince de Monaco.)
- 3° C. Sigaud. La forme humaine: I. Sa signification. (Présenté par M. Ch. Richet.)
- ANALYSE MATHÉMATIQUE. Sur une généralisation des polynomes d'Hermite. Note de M. Angelesco, présentée par M. P. Appell.

Certaines des propriétés fondamentales des polynomes  $U_{m,n}$  et  $V_{m,n}$  d'Hermite, ou des polynomes plus généraux que M. Appell (¿) a rattachés

<sup>(1)</sup> Comptes rendus. t. 156, p. 1423 et 1582; Rend. Circ. mat. Palermo, t. XXXVI, p. 203-212. M. Kampé de Fériet étudie ces mêmes polynomes (Comptes rendus, t. 157, p. 912 et 1392).

à la théorie des potentiels, peuvent être étendues à des polynomes analogues dépendant d'un paramètre continu. Considérons, en effet, le développement

(I) 
$$[(\mathbf{1} - a_1 x_1 - a_2 x_2 - \ldots - a_s x_s)^2 - (a_1^2 + a_2^2 + \ldots + a_s^2) (x_1^2 + x_2^2 + \ldots + x_s^2 - \mathbf{1})]^{\lambda}$$

$$= \sum a_1^{m_1} a_2^{m_2} \ldots a_s^{m_s} \mathbf{U}_{m_1, m_2, \ldots, m_s} (x_1, x_2, \ldots, x_s, \lambda),$$

et désignons par æ la quantité entre crochets. De l'identité

$$2 \Re - a_1 \frac{d \Re}{d a_1} - a_2 \frac{d \Re}{d a_2} - \ldots - a_s \frac{d \Re}{d a_s} = 2 (1 - a_1 x_1 - a_2 x_2 - \ldots - a_s x_s),$$

on déduit le développement

$$(2) \quad (1-a_1x_1-a_2x_2-\ldots-a_sx_s)\mathcal{H}^{\lambda-1} \\ = \sum \frac{2\lambda-m_1-m_2-\ldots-m_s}{2\lambda} a_1^{m_1}a_2^{m_2}\ldots a_s^{m_s} U_{m_1,m_2,\ldots,m_s}(x_1,x_2,\ldots,x_s,\lambda).$$

Nous avons aussi l'identité

(3) 
$$(\mathbf{1} - x_1^2 - x_2^2 - \dots - x_s^2)^{-\lambda - \frac{1}{2}} D_{a_i} (\mathbf{1} - a_1 x_1 - \dots - a_s x_s) \mathcal{H}^{\lambda - 1}$$

$$= -D_{x_i} (\mathbf{1} - x_1^2 - \dots - x_s^2)^{\frac{1}{2} - \lambda} \mathcal{H}^{\lambda - 1},$$

qui se vérifie facilement en la réduisant à cette autre

$$(1-a_1x_1-\ldots-a_sx_s)\frac{d\mathcal{H}}{da_1}+(1-x_1^2-\ldots-x_s^2)\frac{d\mathcal{H}}{dx_1}=-2x_1\mathcal{H}.$$

De l'identité (3) et des développements (1) et (2), nous déduisons la relation

(4) 
$$(\mathbf{1} - x_1^2 - \ldots - x_s^2)^{-\lambda - \frac{1}{2}} \mathbf{U}_{m_1, \ldots, m_s}(x_1, \ldots, x_s, \lambda)$$
  

$$= \frac{2\lambda}{m_1(m_1 + m_2 + \ldots + m_s - 2\lambda)} \mathbf{D}_{x_1}(\mathbf{1} - x_1^2 - \ldots - x_s^2)^{\frac{1}{2} - \lambda}$$

$$\times \mathbf{U}_{m_1 - 1, m_2, \ldots, m_s}(x_1, \ldots, x_s, \lambda - \mathbf{1});$$

nous aurons s-1 autres relations analogues, correspondantes aux variables  $x_2, x_3, \ldots, x_s$ . Démontrons, à l'aide de ces s relations, que l'on a

(5) 
$$U_{m_{1},m_{2},...,m_{s}}(x_{1},...,x_{s},\lambda) = \frac{1}{m_{1}!...m_{s}!} \frac{2\lambda(2\lambda-1)...(2\lambda-m_{1}-...-m_{s}+1)}{(2\lambda-1)(2\lambda-3)...(2\lambda-2m_{1}-...-2m_{s}+1)} \times (x_{1}^{2}+...+x_{s}^{2}-1)^{\lambda+\frac{1}{2}} \times \frac{d^{m_{1}+...+m_{s}}(x_{1}^{2}+...+x_{s}^{2}-1)^{m_{1}+...+m_{s}-\lambda-\frac{1}{2}}}{dx_{1}^{m_{1}}...dx_{s}^{m_{s}}}.$$

Ceci est immédiat, d'après les s relations, pour les s polynomes

$$U_{1,0,\ldots,0}(x_1,\ldots,x_s,\lambda), U_{0,1,0,\ldots,0}(x_1,\ldots,x_s,\lambda), \ldots, U_{0,0,\ldots,!}(x_1,\ldots,x_s,\lambda).$$

En supposant la formule (5) vraie pour le polynome

$$U_{m_1, m_2, ..., m_s}(x_1, x_2, ..., x_s, \lambda),$$

on voit facilement, à l'aide des s relations, qu'elle subsiste pour les polynomes  $U_{n_1, n_2, \ldots, n_s}(x_1, \ldots, x_s, \lambda)$ , où  $n_1, n_2, \ldots, n_s$  sont respectivement égaux aux  $m_1, m_2, \ldots, m_s$  augmentés ou non d'une unité. La formule (5) est donc démontrée de proche en proche.

De la formule (5), nous déduisons l'égalité

(6) 
$$\int_{(s)} (\mathbf{I} - x_1^2 - \ldots - x_s^2)^{-\lambda - \frac{1}{2}} \mathbf{U}_{m_1, m_2, \ldots, m_s} (x_1, \ldots, x_s, \lambda) \times \mathbf{U}_{n_1, n_2, \ldots, n_t} (x_1, \ldots, x_s, \lambda) dx_1 dx_2 \ldots dx_s = 0,$$

le domaine d'intégration étant  $x_1^2 + x_2^2 + \ldots + x_5^2 \le 1$  et où  $\lambda < \frac{1}{2}$  et  $m_1 + m_2 + \ldots + m_s \ne p_1 + \ldots + p_s$ . Les fonctions qu'on doit associer aux polynomes  $U_{m_1,\ldots,m_s}(x_1,\ldots,x_s,\lambda)$  seront définies par le développement

$$(1 - 2a_1x_1 - 2a_2x_2 - \ldots - 2a_sx_s + a_1^2 + a_2^2 + \ldots + a_s^2)^{\lambda - \frac{s-1}{2}}$$

$$= \sum a_1^{m_1} a_2^{m_2} \ldots a_s^{m_s} V_{m_1, \ldots, m_s} (x_1, \ldots, x_s, \lambda).$$

Pour démontrer que l'on a

(7) 
$$\int_{(s)} (1 - x_1^2 - \ldots - x_s^2)^{-\lambda - \frac{1}{2}} U_{m_1, \ldots, m_s}(x_1, \ldots, x_s, \lambda)$$

$$\times V_{n_1, \ldots, n_s}(x_1, \ldots, x_2, \lambda) dx_1 \ldots dx_s = 0,$$

le domaine d'intégration étant  $x_1^2 + \ldots + x_s^2 \le 1$ ,  $\lambda < \frac{1}{2}$  et si l'on n'a pas en même temps  $m_1 = n_1$ ,  $m_2 = n_2$ , ...,  $m_s^* = n_s$ , il suffit de voir que

$$\int_{(s)} (\mathbf{1} - x_1^2 - \ldots - x_{s_s}^2)^{-\lambda - \frac{1}{2}} \mathbf{U}_{m_1, n_1, \ldots, m_s}(x_1, \ldots, x_s, \lambda) \\ \times (\mathbf{1} - 2a_1x - \ldots - 2a_sx_s + a_1^2 + \ldots + a_s^2)^{\lambda - \frac{s-1}{2}} dx_1 \ldots dx_s = \mathbf{C} a_1^{m_1} a_2^{m_2} \ldots a_s^{m_s},$$

intégration étendue au même domaine et où C est une constante.

Des égalités (6) et (7) on conclut

$$\int_{(s)} (1-x_1^2-...-x_s^2)^{-\lambda-\frac{1}{2}} V_{m_1,...,m_s}(x_1,...,x_s,\lambda) V_{n_1,...,n_s}(x_1,...,x_s,\lambda) dx_1...dx_s = 0$$

pour le même domaine d'intégration et où  $m_1 + \ldots + m_s \neq n_1 + \ldots + n_s$ .

Si  $\lambda = 0$  la fonction génératrice des polynomes  $\frac{1}{\lambda}U$  deviendra  $\log \mathcal{K}$  comme on le voit immédiatement en considérant la limite de  $\frac{1}{\lambda}(\mathbf{1} - \mathbf{H}^{\lambda})$ . On aura, de même, une fonction génératrice logarithmique pour les polynomes V.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Observations sur la Communication précédente, par M. P. Appell.

Dans la Note précédente, M. Angelesco considère des polynomes à plusieurs variables qui sont, par rapport aux polynomes  $U_{m_1,\ldots,m_p}^{(s)}(x_1,\ldots,x_p)$ , dont j'ai donné (¹) la définition et dont M. Kampé de Fériet a exposé succinctement quelques propriétés (²), ce que les polynomes  $C_n^*(x)$  de L. Gegenbauer (où  $\nu$  est un paramètre quelconque) sont aux polynomes sphériques d'ordre supérieur, résultant du développement de  $(1-2ax+a^2)^{-\frac{p}{2}}$ , où p désigne un entier positif.

M. Kampé de Fériet a exposé la théorie des polynomes  $U_{m_1,\ldots,m_p}^{(s)}$ , considérés comme un cas particulier des fonctions hypersphériques dans l'espace à (p+s+1) dimensions, dans un Mémoire, actuellement déposé entre mes mains en vue d'une Thèse de Doctorat. Il a notamment eu l'occasion d'y démontrer la formule

(I) 
$$U_{m_{1},...,m_{p}}^{(s)} = \frac{(s,\mu)}{\left(\frac{s+1}{2},\mu\right)} \frac{1}{2^{\mu}} \frac{\left(x_{1}^{2}+...+x_{p}^{2}-1\right)^{\frac{1-s}{2}}}{(1,m_{1})...(1,m_{p})} \times \frac{\partial^{\mu}}{\partial x_{1}^{m_{1}}...\partial x_{p}^{m_{p}}} \left[\left(x_{1}^{2}+...+x_{p}^{2}-1\right)^{\mu+\frac{s-1}{2}}\right],$$

qui coıncide avec la formule (5) de M. Angelesco, dans le cas où le paramètre quelconque  $\lambda$  prend la valeur  $-\frac{s}{2}$  (s désignant un entier positif). Sa démonstration se base uniquement sur un lemme donné dans sa Note du 22 décembre 1913; M. Kampé de Fériet étudie d'abord une certaine série de Lagrange-Laplace :

(II) 
$$\Phi = \frac{\mathbf{I}}{\mathbf{F}} \sum \frac{a_1^{m_1} \dots a_p^{m_p}}{(\mathbf{I}, m_1) \dots (\mathbf{I}, m_p)} \frac{\partial^{\mu}}{\partial x_1^{m_1} \dots \partial x_p^{m_p}} [\varphi_1^{m_1} \dots \varphi_p^{m_p} \mathbf{F}].$$

<sup>(1)</sup> P. APPELL, Comptes rendus, t. 156, p. 1582.

<sup>(2)</sup> J. Kampé de Fériet, Comptes rendus, t. 156, p. 912 et 1392.

Il recherche quelle doit être la forme de F,  $\varphi_1, \ldots, \varphi_p$  pour que le terme général de  $\Phi$  soit une fonction hypersphérique de degré  $\mu$ ; en prenant, en particulier,

$$\varphi_1 = \ldots = \varphi_p = \frac{x_1^2 + \ldots + x_p^2 - 1}{2}$$
 et  $F = (x_1^2 + \ldots + x_p^2 - 1)^{\frac{s-1}{2}}$ ,

de façon que la fonction  $\Phi$  satisfasse à toutes les conditions du lemme cité ci-dessus, il obtient immédiatement son développement en série de polynomes  $U_{m_1,\ldots,m_p}^{(s)}$ ; l'identification de ce développement et de la série (II) donne, sans calcul aucun, la formule (I).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur la relation entre certaines méthodes pour la sommation d'une série divergente. Note de M. Charles-N. Moore, présentée par M. J. Hadamard (1).

Dans un Mémoire de l'année 1908, M. de La Vallée-Poussin a proposé une méthode pour la sommation d'une série divergente (²), qui est d'une application très large. Par exemple, l'auteur lui-même a montré, dans le même Mémoire, que cette méthode peut s'appliquer à sommer non seulement la série de Fourier d'une fonction quelconque absolument intégrable, mais aussi toutes les séries dérivées de cette série.

Cette propriété conduit à supposer que le procédé de M. de La Vallée-Poussin doit servir à faire la sommation d'une série sommable (Ck) pour k > 0, c'est-à-dire sommable par les moyennes de Cesaro d'ordre quelconque. J'ai vérifié cette supposition, et l'objet de cette Note est d'indiquer de quelle façon on peut démontrer que le procédé de M. de La Vallée-Poussin est plus général que le procédé de Cesaro.

La démonstration repose sur un théorème qui est une légère modification d'un théorème (3) de M. T.-J. Bromwich. Ce théorème s'énonce de la façon suivante:

Considérons une série  $\Sigma a_n$  sommable (Ck) ayant la somme S, et une suite de fonctions  $f_1(x), f_2(x), f_3(x), \ldots$  définies pour un ensemble (x) de

<sup>(1)</sup> Note parvenue avant la publication de la Note antérieure de M. Gronwall, qui énonce le même résultat.

J. H.

<sup>(2)</sup> Voir Bulletin de la classe des Sciences de l'Académie royale de Belgique, 1908, p. 233.

<sup>(3)</sup> Voir Mathematische Annalen, t. LXV, 1908, p. 359.

valeurs de x ayant au moins un point limite  $x_0$  qui n'est pas un point de l'ensemble. Si ces fonctions sont telles que

(A) 
$$\sum_{n=1}^{\infty} n^{k} |\Delta^{k+1} f_{n}(x)| < K$$
(B) 
$$\lim_{n \to \infty} n^{k} f_{n}(x) = 0$$
(C) 
$$\lim_{x \to x_{0}} f_{n}(x) = 1,$$

(C) 
$$\lim_{x\to x_0} f_n(x) = 1,$$

où K est une constante positive, la série  $\sum a_n f_n(x)$  convergera (x), et nous

$$\lim_{x\to x_0} \sum a_n f_n(x) = S.$$

Il est aisé de voir que la suite des facteurs

I, 
$$\frac{m}{m+1}$$
,  $\frac{m(m-1)}{(m+1)(m+2)}$ ,  $\frac{m(m-1)(m-2)}{(m+1)(m+2)(m+3)}$ , ...

par lesquels les termes successifs d'une série sont multipliés dans le procédé de M. de La Vallée-Poussin, sont des fonctions de m qui satisfont aux conditions (B) et (b) pour l'ensemble de valeurs m = 1, 2, 3, ..., et le point limite + \infty. Il n'est pas aussi évident que la condition (A) est remplie, et la preuve de ce fait soulève quelques difficultés.

La démonstration que le premier membre de l'inégalité (A) reste toujours fini peut être réduite à la preuve que l'intégrale

$$\int_0^1 \frac{\rho^2 |F_{n+1}(n, n\rho)|}{(1-\rho^2)^{\frac{1}{2}} (1-\rho)^{n-n\rho} (1+\rho)^{n+n\rho}} d\rho,$$

où  $F_{n+1}(n, n\rho)$  est un polynome en n et en  $n\rho$  qui est au plus de degré (n+1) en  $\sqrt{n}$  et  $n\rho$ , reste finie pour  $n=1,2,3,\ldots$  La quantité sous le signe  $\int$  devient infinie avec n au voisinage de  $\rho = \frac{1}{\sqrt{n}}$ , mais, en partageant l'intervalle d'intégration en trois parties  $\left(0, \frac{1}{\sqrt{n}}\right), \left(\frac{1}{\sqrt{n}}, \frac{1}{\sqrt[4]{n}}\right), \left(\frac{1}{\sqrt[4]{n}}, 1\right)$ , on démontre successivement que chacune des trois intégrales qui en résultent reste finie.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur une méthode directe du Calcul des variations.

Note de M. Leonida Tonelli, présentée par M. J. Hadamard.

1. La méthode tout à fait générale que nous nous proposons d'appliquer au cas particulier des extrémés de l'intégrale  $I(y) = \int_a^b f(x,y,y') dx$  est une méthode directe. C'est la méthode entrevue par C. Arzelà (1897), que M. Hilbert (1900) suivit, en partie, dans ses travaux bien connus sur le problème de Dirichlet et que l'on emploie dans la théorie des fonctions continues usuelles pour démontrer l'existence des extrémés. Nous la transportons entièrement de l'Analyse ordinaire au Calcul des variations.

Nous établissons d'abord que, dans les conditions où nous nous plaçons, l'intégrale I(y) est une fonction semi-continue inférieurement de la courbe y = y(x). Puis nous choisissons une suite minimante  $y_1(x), y_2(x), \ldots$ , c'est-à-dire telle que  $I[y_n(x)]$  tend, pour  $n \to \infty$ , vers la limite inférieure des valeurs de I(y), et nous démontrons que cette suite admet, du moins, une fonction limite. Cette fonction limite minime, alors, l'intégrale I en vertu de la semi-continuité inférieure. Ainsi, l'existence du minimé de I est établie. Nous démontrons enfin (cela dans une autre Note qui paraîtra prochainement) que la fonction minimante satisfait (dans ses parties *intérieures* au champ considéré) à l'équation différentielle d'Euler, en nous appuyant sur la remarque que toute fonction absolument continue qui annule la variation première de l'intégrale I(y) est une extrémale, si cette intégrale est régulière.

Notre méthode échappe à la critique adressée à la première des méthodes de M. Hilbert, c'est-à-dire que l'on n'y suppose plus à l'avance le problème résolu im Kleinen (suivant l'expression de M. Bolza). Elle a un champ d'application bien plus vaste que toute autre méthode directe et est, en même temps, plus conforme aux idées et aux nécessités du calcul fonctionnel.

2. Le problème que nous considérons a été étudié aussi par M. Hadamard (') qui a donné une méthode élégante d'approximations successives ayant l'avantage d'être effectivement un procédé de calcul pour la solution. Cependant, comme il est bien naturel, cet avantage est aux dépens de la plus grande généralité des résultats.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 1906, et Mémoire sur le problème d'Analyse relatif à l'équilibre des plaques élastiques encastrées (Mémoires de l'Académie des Sciences, 1908).

Dans cette Note et dans une autre ultérieure nous énoncerons les propositions auxquelles nous sommes parvenus. Nos propositions comprennent et complètent celles de M. Hadamard, parce qu'elles atteignent le but même dans le cas où sa méthode rencontre des difficultés ou ne s'applique pas.

Nous faisons remarquer qu'on peut trouver quelques cas particuliers de nos résultats parmi des propositions très intéressantes dans le Mémoire de M. S. Bernstein (1), Sur les équations du calcul des variations, qui s'est placé à un point de vue tout à fait opposé au nôtre.

3. Soit f(x, y, y') une fonction finie et continue avec ses dérivées partielles des deux premiers ordres dans tout le champ (A):

$$(a \le x \le b, -\infty < y < +\infty, -\infty < y' < +\infty).$$

Soient, en outre, vérifiées les deux hypothèses suivantes :

I. 
$$f_{y'^2} = \frac{\partial f^2}{\partial y'^2} \stackrel{>}{=} 0$$
, pour tous les points du champ (A);

II. f > -N, pour les mêmes points, et  $f(x, y, y') > |y|^{1+\alpha} m(y')$ , pour tous les points du champ partiel (A') ( $a \le x \le b, -\infty < y < +\infty, |y'| \ge M$ ), étant  $\alpha > 0$  et m(y) une fonction continue toujours positive (>0) telle que  $\lim_{|y|\to\infty} |y|^{s+\alpha} m(y) = \infty$ .

Les hypothèses précédentes étant vérifiées, parmi toutes les fonctions y = y(x) absolument continues dans (a, b) satisfaisant aux conditions  $y(a) = p_a, y(b) = p_b$ , il en existe du moins une qui minime l'intégrale  $I(y) = \int_a^b f(x, y, y') dx$ .

- 4. Soit (B) un champ du plan (xy) tel qu'il contienne tous ses points limites lesquels se trouvent à distance finie. Le théorème précédent subsiste encore si l'on impose, en outre, aux fonctions y = y(x) en question, la condition que les courbes qu'elles représentent doivent toujours appartenir au champ (B).
- 5. Soient L et L' deux courbes, ou, plus généralement, deux ensembles qui appartiennent au rectangle infini  $a \le x \le b$ ,  $-\infty < y < \infty$  et qui con-

<sup>(1)</sup> Annales de l'École Norm. sup., 1912.

tiennent tous leurs points limites se trouvant à distance finie. En outre, L soit compris tout entier dans un champ borné. L'existence du minimé pour l'intégrale 1 est encore assurée si, au lieu des conditions  $y(a) = p_a$ ,  $y(b) = p_b$ , on exige que chaque courbe, dont l'équation est y = y(x), ait une de ses limites dans l'ensemble L et l'autre dans L'.

6. Soit C une classe de courbes y = y(x) [avec y(x) fonction absolument continue] telle que : 1° chaque courbe de la classe ait au moins une ordonnée inférieure en valeur absolue à un nombre fixe; 2° chaque courbe limite des courbes de la classe, qui est représentable par une équation de la forme y = y(x), où y(x) est encore une fonction absolument continue, appartienne elle aussi à la classe elle-même.

Parmi toutes les courbes de la classe C, il y en a du moins une qui minime l'intégrale  $I(\gamma)$ .

On pourra prendre, par exemple, comme classe C celle des courbes, y = y(x), où la fonction absolument continue y(x) satisfait aux conditions  $y(a) = p_a$ ,  $y(b) = p_b$ ,

$$\int_{a}^{b} M(x, y) dx + N(x, y) dy = const.$$

AÉRONAUTIQUE. — Sur le mode de construction des dirigeables souples.

Note (') de M. Paul Renard, présentée par M. L. Lecornu.

La permanence de la forme est une qualité essentielle d'un dirigeable. Deux systèmes sont employés pour l'obtenir : le système rigide et le système souple. Je ne parlerai que du dernier.

Dans ce système, on obtient la permanence de la forme en maintenant constamment un excès de pression du gaz intérieur, par rapport à l'air ambiant. Si cette permanence de la forme est obtenue au début d'une période d'ascension, elle reste assurée, sans qu'on ait à s'en préoccuper, pendant que le ballon monte ou qu'il reste stationnaire.

Il n'en est plus de même quand il redescend; la masse gazeuse a diminué pendant la montée; elle reste constante pendant la descente. Au début de celle-ci, l'excès de pression intérieure diminue, s'annule, puis devient

<sup>(1)</sup> Présentée à la séance du 8 juin 1914.

négatif, c'est-à-dire que le ballon devient flasque à sa partie inférieure. La permanence de la forme est alors compromise, et pour la maintenir il faut introduire du gaz dans le ballon. Comme, jusqu'à présent, on considère comme impraticable de produire du gaz dans la nacelle pour regonfler le ballon, on a recours à l'air atmosphérique, qu'on introduit dans le ballon au moyen d'un ventilateur. Pour éviter la formation d'un mélange détonant, cet air est introduit, non pas dans le ballon lui-même, mais dans une capacité séparée, qu'on appelle le ballonnet à air.

L'idée du ballonnet à air remonte à l'année 1784; elle est due au général Meusnier. Dans le projet d'aérostat dirigeable qu'il a étudié à cette époque, Meusnier enfermait le gaz dans une enveloppe imperméable, laquelle était contenue dans une autre enveloppe, que Meusnier appelait l'enveloppe de force. Ce dirigeable ne fut jamais construit, mais Meusnier en a laissé des plans détaillés.

En 1872, Dupuy de Lôme construisait le premier dirigeable à ballonnet, mais en adoptant le principe de Meusnier il modifia le mode de construction. Il se contenta de placer dans l'intérieur du ballon une cloison en étoffe, reproduisant identiquement la partie inférieure du ballon située au-dessous d'un plan horizontal déterminé et cousue à l'étoffe du ballon le long de la courbe d'intersection de ce plan avec la surface extérieure. Ce procédé avait l'avantage d'économiser une notable surface d'étoffe, puisqu'au lieu d'être double dans toute son étendue elle ne l'était que dans une portion très restreinte. Aussi, depuis lors, c'est d'après le système de Dupuy de Lôme, plus ou moins modifié, que tous les ballonnets à air de dirigeables souples ont été construits.

Avec ce système un ballon dirigeable comporte trois genres d'étoffe ayant un rôle différent:

- A. Partie supérieure de l'enveloppe extérieure, séparant le gaz de l'air atmosphérique. Cette étoffe doit être à la fois imperméable et solide.
- B. Partie inférieure de l'enveloppe extérieure, séparant l'air du ballonnet de l'air atmosphérique. Cette étoffe doit être solide, mais a besoin d'une imperméabilité très restreinte,
- . C. Cloison intérieure séparant le gaz du ballon de l'air du ballonnet. Cette étoffe doit être imperméable, mais n'a pas besoin d'une grande solidité, la différence de pression entre les deux fluides qu'elle sépare étant très faible.

Il est facile de se procurer les étoffes des catégories B et C; il n'en est pas de même de l'étoffe de la catégorie A. Il est, en effet, très difficile d'obtenir, au point de vue technique, une étoffe à la fois solide et imperméable

d'un poids limité, car c'est toujours la question de poids qui domine toutes les considérations en matière de constructions aéronautiques.

Ces difficultés augmentent avec les volumes et les vitesses des ballons. En effet, on sait que plus le diamètre d'une surface de révolution est considérable, plus la tension superficielle de la membrane qui la limite est grande pour une pression déterminée. D'autre part, l'excès de pression intérieure doit assurer la permanence de la forme et, à cet effet, cet excès de pression doit être supérieur à la pression aérodynamique à laquelle est soumise la face extérieure de l'étoffe; or, cette pression aérodynamique augmente comme le carré de la vitesse.

Depuis 10 ans, les volumes et les vitesses propres des dirigeables n'ont cessé de croître, et les tendances actuelles sont de les augmenter encore; aussi devient-il de plus en plus difficile de se procurer les étoffes de la catégorie A, c'est-à-dire à la fois solides et imperméables.

En construisant les ballonnets à air d'après le système de Meusnier, la catégorie A n'existe plus; l'enveloppe de force extérieure est une étoffe de type B, solide mais peu imperméable, et la poche à gaz une étoffe de type C, à laquelle on n'a à demander que de l'imperméabilité. En raison des accroissements constants de volume et de vitesse, je pense qu'il y aurait, pour les constructeurs de dirigeables souples, tout intérêt à adopter le procédé de Meusnier. C'est, paraît-il, ce qui a déjà été fait, en Italie, par l'ingénieur Forlanini, dont un dirigeable, qui vient d'être victime d'un accident, avait été construit suivant ce système, et avait donné d'excellents résultats. En suivant cet exemple, les constructeurs français ne feraient que revenir à notre plus ancienne tradition en la matière.

CHRONOMÉTRIE. — Dispositif simple pour l'enregistrement des signaux horaires rythmés. Note de M. Jules Baillaud, présentée par M. B. Baillaud.

La réception des signaux horaires rythmès envoyés par la Tour Eiffel à 23<sup>h</sup>30<sup>m</sup> se fait actuellement dans les observatoires par deux méthodes : la méthode des coıncidences et une méthode indirecte d'enregistrement.

La méthode des coıncidences a toute la précision désirable; c'est la plus commode à employer lorsque les signaux sont convenablement reçus, et que les parasites ne viennent pas étouffer les battements au moment même d'une coıncidence.

La méthode d'enregistrement à laquelle je fais allusion n'est pas la méthode photographique qui, malgré sa très haute précision, n'est pas encore d'un usage fréquent; c'est l'enregistrement sur un chronographe d'une série auxiliaire de signaux rythmés qu'on rend synchrones aux signaux de T. S. F. Cette série auxiliaire est faite à la main par l'observateur qui écoute les signaux de T. S. F. On arrive assez facilement à s'assimiler le rythme de ces signaux et à donner des tops qui leur soient sensiblement simultanés. Cependant, la simultanéité laisse parfois à désirer, et l'équation personnelle qui existe entre la série des battements rythmés perçue à l'oreille et la série de tops faite à la main peut dépasser un dixième de seconde.

Dans le dispositif que je propose, la série de signaux auxiliaires, au lieu d'être faite à la main, est donnée par une pendule spéciale de même période que les signaux de T. S. F. L'observateur écoute en même temps les deux séries de signaux et fait coïncider leurs battements en déplaçant, dans le temps, la série de signaux auxiliaires. Lorsque les deux séries coïncident, il inscrit sur le chronographe la série auxiliaire. Cette inscription équivaut alors à celle des signaux de T. S. F.

Le principe d'utiliser une série auxiliaire de signaux rythmés qu'on peut déplacer dans le temps pour la faire coıncider avec la série qu'on observe est dû à M. Lippmann.

M. Guillet a montré que la précision qu'on peut obtenir par cette

méthode avec l'appareil qu'il a réalisé dépasse le 4 500 de seconde.

L'appareil très simple que je propose, et dont j'ai étudié le fonctionnement avec le concours amical de M. F. Croze, comprend essentiellement un pendule très lourd P, battant la demi-seconde et dont la pointe à un certain moment de sa course rompt un circuit électrique en butant contre une lame à ressort L, très légère. L'observateur peut déplacer la lame dans le plan d'oscillation du pendule, et ainsi avancer ou reculer l'instant de la rupture du circuit par rapport à celui du passage du pendule dans la verticale. La rupture du circuit s'inscrit sur le chronographe et s'entend dans le téléphone récepteur des signaux de T. S. F.

Le déplacement de la lame ne permet de décaler les battements fournis par l'appareil que d'une demi-seconde au maximum; encore convient-il de la déplacer le moins possible pour que sa réaction sur le pendule conserve sensiblement la même valeur. Il faut donc lancer le pendule de telle façon que les battements coïncident presque avec les signaux qu'on observe pour n'avoir qu'une très faible correction à réaliser par le jeu de la lame.

Voici comment la chose est disposée.

Le pendule P, est maintenu par un électro-aimant F, dans une position qui correspond à celle de son amplitude maxima dans sa marche nor-

male et qui précède de trois quarts d'oscillation complète le moment où il vient rompre le circuit du chronographe. Un pendule auxiliaire  $P_2$  de même période que  $P_4$  peut rompre le circuit de l'électro-aimant  $E_4$  en butant contre une lame à ressort  $L_2$  réglable comme  $L_4$ . Un électro-aimant  $E_2$  maintient  $P_2$  dans sa position d'amplitude maxima qui précède d'un quart d'oscillation le moment de la rupture du circuit de  $E_4$ .

L'observateur écoute les signaux cadencés de T. S. F., s'assimile leur rythme comme dans la méthode indirecte d'enregistrement que j'ai rappelée plus haut, et rompt, au moment d'un des battements, le circuit de E<sub>2</sub>. Un quart de seconde après, P<sub>2</sub> rompt le circuit de E<sub>4</sub>; trois quarts de seconde après, donc une seconde après, le top P<sub>4</sub> envoie le premier battement de la série auxiliaire. L'écart entre cette série de battements et celle des signaux de T. S. F. ne provient donc que de l'équation personnelle signalée plus haut; il est assez faible pour qu'on puisse le faire disparaître par un faible déplacement de la lame L<sub>4</sub>. Au besoin, si l'équation personnelle de l'observateur était trop forte, il pourrait diminuer son influence en réglant convenablement L<sub>2</sub>.

Les expériences que j'ai effectuées avec l'aide de M. Croze ont consisté à comparer deux pendules de l'observatoire, d'une part directement avec l'aide du chronographe, et d'autre part indirectement en remplaçant les battements de l'une d'elles par ceux de ce comparateur. Les deux procédés ont donné le même résultat au degré de précision des relevés des bandes du chronographe. L'enregistrement à la main entraînait des erreurs dépassant le dixième de seconde.

PHOTOGRAPHIE. — Sur une réaction colorée présentée par l'hydroquinone à l'état solide. Note de M. Maldiney, présentée par M. G. Lippmann.

Dans le cours de recherches sur les révélateurs photographiques, j'ai été conduit à observer des réactions colorées curieuses, présentées par ces corps à l'état solide.

J'ai l'honneur de communiquer aujourd'hui à l'Académie une partie des résultats obtenus.

Si l'on mélange quelques parcelles de carbonate de potasse avec quelques cristaux d'hydroquinone, on voit immédiatement se produire une coloration d'un beau bleu pâle qui se fonce de plus en plus en devenant bleu azur,

indigo, puis bleu de Prusse. Au bout de quelques minutes, la surface du produit obtenu présente des reflets métalliques de couleur vert doré, tandis que par transparence on voit une belle couleur bleue. Cette réaction colorée est extrêmement sensible et caractéristique.

Il suffit de déposer, sur une soucoupe ou sur un verre de montre, une quantité très petite de carbonate de potasse, puis d'hydroquinone, pour qu'en les mélangeant à l'aide d'une baguette de verre la couleur bleue apparaisse immédiatement. De même, en frottant sur papier blanc, au même endroit, les deux extrémités d'un agitateur ayant touché des cristaux d'hydroquinone d'une part, et du carbonate de potasse d'autre part, il y apparaît une coloration bleue.

En se servant de carbonate de potasse déliquescent, le mélange se fait mieux et la réaction se fait plus rapidement. Avec le carbonate de soude, l'hydroquinone n'a donné qu'une coloration gris mauve au bout de plusieurs minutes de trituration.

Le carbonate d'ammoniaque, ainsi que celui de lithine, n'ont donné aucune coloration.

On sait que l'hydroquinone prend une forte coloration brune par oxydation normale en présence des alcalis et par l'oxygène de l'air. Le produit bleu obtenu par le mélange d'hydroquinone et de carbonate de potasse devient brun noir au bout de quelques heures d'exposition à l'air; c'est probablement un degré d'oxydation faible de l'hydroquinone. Nous allons en poursuivre l'étude. Pour le moment nous nous bornerons à signaler les propriétés suivantes:

L'eau détruit immédiatement la couleur bleue; le produit se dissout en donnant un liquide jaune qui brunit petit à petit. Le liquide brun obtenu finalement, abandonné à l'air, donne par évaporation des cristaux bruns noirs disposés comme des feuilles de fougère. L'alcool, l'ammoniaque donnent le même résultat que l'eau.

L'éther affaiblit graduellement la couleur bleue et, au bout de quelques minutes, le produit est devenu blanc, mais ne s'est pas dissous.

Le chloroforme, la benzine n'ont montré aucune action. La chaleur produit aussi la décoloration.

J'ai étudié l'action des carbonates précités, sur une série de révélateurs photographiques. Aucun d'eux n'a donné la coloration bleue présentée par le contact de l'hydroquinone et du carbonate de potasse.

TÉLÉGRAPHIE. — Dispositif pour étudier la puissance des oscillations captées dans une réception de télégraphie sans fil. Note de M. PAUL JEGOU, présentée par M. Lippmann.

Lundi 8 juin, le Comité scientifique français de Télégraphie sans fil avait organisé, avec le concours du poste de la Tour Eiffel (poste émetteur), une journée complète d'expériences dans le but de se rendre bien compte des variations que subissent les oscillations dans leur propagation à chaque moment de la journée. A cet effet, différents observateurs, membres correspondants du Comité, placés à diverses distances dans le rayon d'action du poste, devaient étudier la variation de puissance des oscillations captées par l'antenne de leur poste récepteur.

Le dispositif spécial dont nous avons fait usage et qui nous a donné satisfaction, consiste à associer avec un circuit accordé un détecteur électrolytique sans source électrique extérieure ni intérieure, c'est-à-dire dont les deux électrodes (anode et cathode) sont en platine et plongent dans un électrolyte d'eau acidulée à 22° B. (eau distillée, acide sulfurique pur).

On sait que sous cette forme (Ferrié, Comptes rendus, 1905), le détecteur électrolytique est susceptible de déceler des ondes énergiques dans des écouteurs ou un galvanomètre directement relié à ses bornes.

Ce qui nous a conduit à adopter ce détecteur de sensibilité très médiocre, c'est sa parfaite et presque merveilleuse constance dans ses effets détectifs, comme des expériences préliminaires ont pu nous le révéler et comme il est facile de s'en rendre compte si l'on observe que le circuit révélateur est pour ainsi dire homogène et par conséquent ne peut donner lieu à aucun couple électrique local perturbateur. L'effet détecteur étant directement dû à l'action extérieure des ondes captées.

D'autre part, la faible distance qui sépare notre poste de Sablé de la Tour Eiffel (200km environ) et le développement notable de notre antenne nous permettaient d'obtenir des effets assez intenses pour permettre l'utilisation de ce détecteur.

Pour apprécier et comparer la puissance des sons perçus dans les écouteurs, nous avons fait usage de notre bobine transformatrice spéciale (Comptes rendus, 15 juin 1908), à induit mobile par rapport à l'inducteur, ce qui permet de faire varier l'accouplement et ainsi de repérer sur une

règle graduée la position relative des deux bobines qui annule sensiblement toute perception des signaux.

Les avantages que nous avons reconnus à cette méthode de mesures pour détecteur électrolytique homogène et bobine transformatrice d'écoute à accouplement variable sont, il me semble, les suivants:

Du côté détecteur : 1° la parfaite constance de la sensibilité d'un récepteur facile à monter ; 2° grâce à la faible sensibilité du détecteur, les mesures ne sont gênées ni par les parasites ni par les émissions étrangères.

Du côté bobine transformatrice à accouplement variable : 1° indications plus vigoureuses que la méthode du shunt sur les écouteurs, parce qu'on modifie ainsi dans de notables proportions la résistance totale du circuit détecteur; 2° on peut toucher impunément aux écouteurs sans apporter de troubles au circuit local révélateur, puisque les écouteurs sont dans un circuit complètement isolé du circuit détecteur.

Il est, en effet, facile de constater les perturbations passagères qui occasionnent les contacts des mains ou du corps avec une partie quelconque du circuit détecteur.

Voici d'ailleurs les nombres que nous avons recueillis et qui donnent lieu à une courbe régulière, mettant en évidence l'action favorable de la nuit sur la propagation:

0 <sup>h</sup> .	2 <sup>h</sup> .	4h.	6 <sup>h</sup> .	$8^{\rm h}_{ullet}$	10 <sup>h</sup> .	12h.
8o	85	87	87	83	71	65
2 <sup>h</sup> .	4 <sup>h</sup> .	6h.	8 <sup>h</sup> .	10h.	12h.	
pas de signaux	72	72	77	80	88	

PHYSIQUE. — Sur l'analyse spectrale directe par les rayons secondaires des rayons de Röntgen. Note de M. Maurice de Broglie, présentée par M. E. Bouty.

J'ai décrit, dans une Note précédente ('), une méthode qui permet de photographier les spectres des rayons de Röntgen secondaires, émis par une substance frappée elle-même par des rayons primaires; ces derniers provenant d'une ampoule ordinaire, munie de préférence d'une fenêtre transparente.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 25 mai 1914; Soc. Phys., 5 juin 1914.

L'application de cette méthode s'est trouvée si commode et si féconde qu'on peut dire qu'elle constitue, dès à présent, un procédé d'analyse qui offre sur les autres un grand avantage, lorsqu'il y a intérêt à ne manipuler en aucune façon la substance dont on veut connaître la composition.

Les spectres de Röntgen de la plupart des éléments sont simples (¹), au moins quand on s'en tient aux lignes principales; la remarquable loi signalée par M. Moseley exprime la régularité avec laquelle le spectre se modifie en faisant varier progressivement le poids atomique. Si l'on peut donc, en exposant pendant quelques minutes un composé aux rayons primaires, obtenir le cliché d'un spectre secondaire où se reconnaissent les lignes des éléments composants, on aura réalisé un puissant et commode instrument d'analyse. C'est, avec quelques restrictions qui subsistent encore, le cas du procédé dont je parle. En effet, les lignes des éléments paraissent, en première approximation, ne dépendre aucunement des liaisons chimiques où l'élément se trouve engagé.

Les restrictions sont les suivantes : jusqu'à présent, les éléments dont le poids atomique est inférieur à 28 n'ont pas présenté de raies, probablement parce que celles-ci sont trop absorbables; pour les éléments dont le poids atomique est compris entre 30 et 50, les raies sont encore très absorbables et nécessitent des précautions spéciales pour être bien apparentes.

Mais, au delà, les résultats publiés par divers auteurs (2) (relativement aux rayons primaires des éléments employés comme anticathode) et surtout par M. Moseley, complétés par ceux qui suivent et que la méthode des rayons secondaires m'a permis d'atteindre, permettent déjà d'attribuer à chaque élément un caractère spectral nettement défini.

Les raies spectrales peuvent être obtenues avec des poses relativement courtes (quelques minutes à quelques dizaines de minutes, cela dépend de l'étendue de la région spectrale à explorer), en prenant comme source un composé de l'élément recherché, fonctionnant comme radiateur secondaire sous l'illumination des rayons X primaires (4 à 5 milliampères, anticathode de platine ou de tungstène).

Un dispositif commode pour l'arrangement du radiateur secondaire consiste à fixer une petite couche de matière, 1<sup>mm</sup> d'épaisseur par exemple,

<sup>(1)</sup> Dans le cas du platine, du tungstène, les raies fortes sont assez nombreuses, mais la physionomie générale permet de reconnaître les spectres beaucoup plus facilement que dans la plupart des spectres lumineux.

<sup>(2)</sup> Bragg, de Broglie, Moseley, Herweg.

sur une lame de verre, et à la recouvrir d'un papier de soie du côté qu'on exposera.

Les spectres secondaires ainsi obtenus présentent, pour les corps dont les spectres primaires ont déjà été décrits, les mêmes raies qu'avec les éléments employés comme anticathode. Pour avoir des spectres très intenses et très détaillés, comme ceux que j'ai décrits pour le platine et le tungstène servant d'anticathode, il faudrait notablement augmenter le temps de pose et, l'expérience n'ayant pas encore été faite, il est impossible d'affirmer que les résultats seraient identiques dans tous les détails. Tels qu'ils sont, cependant, les spectres secondaires fournissent déjà des renseignements tout à fait précieux, comparables à ceux apportés par M. Moseley sur les spectres primaires; ils permettent même d'observer les spectres du deuxième ordre avec un analyseur aussi dispersif que le sel gemme.

Sans prétendre à une exactitude rigoureuse dans les déterminations angulaires, j'indiquerai parmi les résultats dus à la nouvelle méthode, les nombres suivants:

Élément.	État chimique.	N.	Angle de réflexion des raies sur le sel gemme.		
Arsenic	Sulfure	32 ou 33	12,6 (forte)	rı,6 faible	
Sélénium	Métallique	34	11,6 (peut être double)	- »	
Brome	Bromure de sodium	35	10,7 forte	9,5 faible	
Rubidium	Chlorure	37	9,6 forte	8,6 faible	
Strontium	Chlorure	38	8,9	8,1	
Cadmium	Métal	49	5,4	»	
Iode	Iodure de zinc	54	4,5	))	
Tellure	n	53	4,7	» ,	
Cæsium )	))	»	vers 4	»	
Mercure	Zinc amalgamé	80	12,9 (forte)	10,7	
Thallium	Métal	18	12,3 forte	10,5	
Plomb	Métal	82	12,05	10,0	
Bismuth	Métal	83	11,45	9,4	
Thorium	Oxyde	»	9,7	8,0	
Uranium (1).	Oxyde noir	»	9,5	7,7	

N est le rang des éléments dans la série de Mendeleef, relié au spectre de

<sup>(1)</sup> M. F.-A. Lindemann avait trouvé pour le spectre primaire de l'uranium, les résultats suivants : 9°30′, 7°54′, 7°29′ (méthode du cristal tournant).

haute fréquence par la formule de M. Moseley. Il paraît bien que l'accord entre cette formule et l'expérience soit suffisamment réalisé dans le cas des éléments précédents dont les spectres viennent d'être obtenus pour la première fois. (Pour le spectre du plomb, voir Sir E. RUTHERFORD, *Phil. Mag.*, mai 1914.)

Comme exemple des applications de la méthode décrite, je peux encore citer la suivante : Sur la même plaque, dont chaque moitié était alternativement masquée par un écran, on a photographié le spectre secondaire de l'iodure de zinc et de l'acide tellureux. Le cliché montre nettement pour l'iodure de zinc les raies de l'iode et du zinc et pour l'acide tellureux une raie du tellure qui, se trouvant juxtaposée à la raie homologue de l'iode, indique que le tellure a un spectre légèrement plus doux que celui de l'iode; si l'on calcule par la formule de Moseley le rang de cet élément dans la classification périodique, on trouve donc qu'il doit venir avant l'iode, comme l'indiquent ses propriétés chimiques, et contrairement au sens de la différence des poids atomiques de ces deux corps.

PHYSIQUE. — Sur la répartition de l'énergie dans les raies D du sodium. Note de MM. R. LADENBURG et F. REICHE, transmise par M. G. Gouy.

Dans ses « recherches photométriques sur les flammes colorées », M. Gouy (¹) a trouvé des lois remarquables d'après lesquelles l'éclat des raies étroites varie avec l'épaisseur et la densité de la vapeur. Ces lois sont d'accord avec les conséquences que les auteurs de la présente Note ont tirées (²) de la théorie électronique de la dispersion (³). C'est pourquoi nous avons conclu que les coefficients d'émission et d'absorption de ces raies, spécialement des raies D du sodium, dépendent de la fréquence tout comme le coefficient d'extinction dans la théorie de la dispersion, au moins pour les vapeurs relativement denses. Pour les vapeurs très diluées, il y a une différence visible quoique petite entre les observations de M. Gouy et notre théorie.

Dans la figure ci-après, cette théorie (4) (courbe en trait plein) se trouve comparée

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 83, 1876, p. 269; Ann. de Chim. et de Phys., 5e série, t. XVIII, 1879, p. 5 à 101.

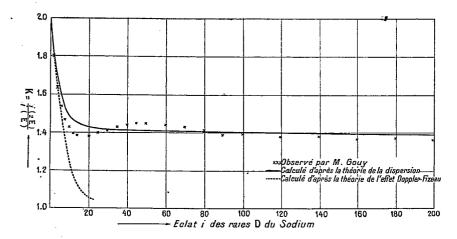
<sup>(2)</sup> Comptes rendus, t. 157, 1913, p. 279; Ann. der Phys., 4° série, t. XLII, 1913, p. 181.

<sup>(3)</sup> Voir par exemple W. Voigt, Magneto- u. Elektrooptik, Leipzig, 1908.

<sup>(4)</sup> Voir nos Mémoires antérieurs.

aux expériences de M. Gouy (marquées par des croix). Elle donne le rapport  $K=\frac{i\,(2\,E)}{i\,(E)}$  suivant lequel s'accroît l'éclat i de la raie D émise par la couche, quand l'épaisseur E est doublée, comme fonction de l'éclat de la raie. Les expériences montrent un minimum caractéristique et un petit maximum suivant, qui ne sont pas donnés par la courbe théorique.

Cette différence peut être expliquée, d'après notre opinion, en admet-



tant (1) que l'effet Doppler se fait remarquer dans la répartition d'énergie des raies D avec des vapeurs diluées d'après la théorie de Rayleigh:

Cette théorie conduit à ce résultat que le coefficient d'émission  $\varepsilon_{\nu}$  d'une raie étroite émise par une vapeur diluée, change avec la fréquence  $\nu$  d'après la loi  $e^{-a^2(\nu-\nu_0)^2}$ , où  $\alpha$  est déterminé par la vitesse moyenne des centres lumineux et  $\nu_0$  est leur fréquence de résonance. L'éclat de la raie est donc donné par l'intégrale

$$i = \int \varepsilon_{\nu} d\nu$$
.

D'après le théorème de Kirchhoff on trouve pour  $\alpha(\nu)$ , le coefficient d'absorption de la vapeur, la même fonction de la fréquence  $\nu$ , et le rapport K, mesuré par M. Gouy, est donné par l'équation

$$K = 2 - \frac{\int a^2(\nu) \, d\nu}{\int a(\nu) \, d\nu}.$$

<sup>(1)</sup> Voir W. Voigt, Münchner Ak. Ber., 1912, p. 617. — F. Reiche, Verh. d. d. phys. Ges., 1913, p. 3.

Dans la figure, la courbe ponctuée est trouvée en calculant les valeurs de K et de l'éclat i d'après la fonction de Rayleigh.

On voit comme l'influence de l'effet Doppler diminue d'abord les valeurs expérimentales par rapport à la théorie de dispersion, mais peu à peu les valeurs passent dans la courbe en trait plein de la théorie de dispersion (¹).

Ce résultat correspond tout à fait aux conséquences qu'il faut tirer de la grandeur des deux coefficients caractéristiques à ces deux théories : la vitesse des centres lumineux et l'amortissement de leurs oscillations. D'après une nouvelle méthode, R. Ladenburg et H. Senftleben (2) ont mesuré le dernier coefficient et l'ont trouvé du même ordre que la théorie des chocs moléculaires (3) le propose. Il s'ensuit de cette valeur que la largeur des raies D avec des vapeurs très diluées serait à peu près seulement 0,03 Å, tandis que la vitesse des atomes de sodium, correspondante à une température de 2000° abs., exige une largeur de 0,08 Å à peu près, et c'est cette valeur qui a été trouvée par Buisson et Fabry (4).

Comme résumé nous concluons de toutes ces expériences que dans les vapeurs très diluées, les coefficients d'émission et d'absorption des raies D suivent en première approximation la fonction de Rayleigh; mais en augmentant la densité des vapeurs, on trouve que la fonction de la théorie de dispersion concourt de plus en plus dans la répartition de l'énergie des raies D, pour prédominer enfin. Cela se fait parce que ce n'est pas la fonction de Rayleigh, mais seulement la fonction de la théorie de dispersion qui exige que les raies s'élargissent beaucoup (s) si l'on fait accroître l'épaisseur ou la densité des vapeurs, et cet élargissement a été constaté en effet par M. Gouy (s) pour les flammes chargées de sodium.

<sup>(1)</sup> Il reste seulement une petite différence pour les environs de i=50.

<sup>(2)</sup> Die Naturwissenschaften, t. I, 1913, p. 913.

<sup>(3)</sup> Voir H.-A. LORENTZ, Amst. Proc., 1905.

<sup>(4)</sup> Journ. de Phys., 5e série, t. II, 1912, p. 442.

<sup>(5)</sup> Voir F. Reiche, loc. cit.

<sup>(6)</sup> Loc. cit., p. 76.

PHOTOCHIMIE. — Sur les divers modes de photolyse de l'acide oxalique par les rayons ultraviolets de différentes longueurs d'onde. Note de M. Daniel Berthelot, présentée par M. Émile Jungfleisch.

Dans des Notes précédentes (Comptes rendus, t. 152, 1911, p. 263; t. 157, 1913, p. 334), nous avons signalé les divers modes de décomposition de l'acide oxalique par la lumière ultraviolette.

Voici, sur le rôle de la longueur d'onde, quelques expériences faites selon notre technique habituellé: tubes à essais en quartz mince, remplis de solutions bien purgées d'air et placées sur la cuve à mercure, à l'abri du contact de l'air.

Action de l'ultraviolet initial ( $\lambda > o^{\mu}$ , 3). — Des fragments d'acide oxalique solide et des solutions aqueuses ont été exposés trois mois au soleil d'été. Il n'y a eu ni dégagement de gaz, ni modification apparente, ni changement de titre des solutions.

Action de l'ultraviolet moyen et extrême sur l'acide oxalique solide. — Des fragments d'acide solide, soigneusement desséchés à 100°-110°, ont été exposés 12 heures à 20<sup>mm</sup> de distance d'une lampe Heraeus de 110 volts. La température s'élevait à 90°-95°. On a recueilli 5<sup>cm²</sup>, 40 de gaz, formé pour les  $\frac{9}{10}$  d'anhydride carbonique, mélangé de faibles quantités d'oxyde de carbone et d'hydrogène (87 CO²; 9,5 CO; 3,5 H²); sur les parois du tube et entre les fragments de l'acide solide sont des gouttelettes fortement acides, à odeur piquante. Reprises par l'eau et distillées, elles ont été caractérisées comme acide formique.

Il y a donc eu dédoublement de l'acide oxalique en acide formique et anhydride carbonique:

(I) 
$$COOH - COOH = CO^2 + HCOOH.$$

Une faible partie seulement de l'acide formique a subi l'action ultérieure des rayons ultraviolets; c'est à cet effet secondaire que sont dus les quelques centièmes de gaz CO et H<sup>2</sup> observés.

Débuts de la photolyse de l'acide oxalique dissous dans le commencement de l'ultraviolet moyen (entre  $\lambda = 0^{\mu}, 30$  et  $\lambda = 0^{\mu}, 25$ ). — Le schéma (I) représente le mode typique de photolyse de l'acide oxalique. Mais, comme je l'ai déjà signalé (Comptes rendus, t. 152, p. 263), quand l'acide est à l'état

de solution aqueuse qui est plus favorable que l'état solide à l'action de la lumière dans la masse et à la diffusion des premiers corps formés, les produits secondaires sont plus abondants.

Ces produits proviennent de la photolyse de l'acide formique et varient suivant la longueur d'onde. Il y a grand intérêt à saisir le type de décomé position initial par les rayons de la plus grande longueur d'onde possible. Ce type répond au dédoublement de l'acide formique en oxyde de carbone et eau, ce qui est, comme l'a montré M. Berthelot, le début de la décomposition ménagée de l'acide formique par la chaleur en tube clos,

(II) 
$$HCOOH = CO + H^{2}O..$$

Ainsi 2<sup>cm³</sup> d'une solution aqueuse à 8 pour 100 d'acide oxalique placés dans un tube de quartz de 10<sup>mm</sup> de diamètre, à 8<sup>mm</sup> d'une forte lampe Heraeus à courant alternatif consommant 5<sup>amp</sup>, 2 sous 82 volts, après 90 heures d'exposition derrière une lamelle de verre mince de 0<sup>mm</sup>, 14 d'épaisseur qui laisse passer encore quelques raies très faiblement jusque vers 0<sup>µ</sup>, 25, ont donné 0<sup>cm³</sup>, 84 de gaz (90 CO²; 10 CO). 2<sup>cm³</sup> d'une solution à 5 pour 100 ont donné dans les mêmes conditions 0<sup>cm³</sup>, 68 de gaz (88 CO²; 12 CO), 2<sup>cm³</sup> d'une solution à 2,5 pour 100 ont donné 0<sup>cm³</sup>, 45 de gaz.

L'examen des liqueurs prouve qu'elles renferment de l'acide formique (en proportion d'autant plus grande que la solution initiale était plus diluée). Elles ne contiennent pas trace de formol.

Il résulte de là que la photolyse de l'acide oxalique a commencé suivant le schéma (I) et qu'une partie de l'acide formique dissous s'est décomposée dans le début de l'ultraviolet moyen suivant le schéma (II).

Photolyse de l'acide oxalique dissous dans l'ultraviolet moyen et extrême. — Quand on fait agir, pendant un temps suffisant, l'ultraviolet moyen et extrême, l'acide formique subit une décomposition plus profonde en hydrogène et anhydride carbonique, analogue à celle que M. Berthelot a signalée à la fin de la décomposition poussée de l'acide formique par la chaleur en tube clos

(III) 
$$HCOOH = CO^2 + H^2.$$

Deux tubes de quartz mince de 15<sup>mm</sup> de diamètre contenant chacun 3<sup>cm³</sup> d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 8 pour 100 ont été exposés à 6<sup>mm</sup> de la grosse lampe, sans écran, le premier pendant 1 heure 30 minutes, le second pendant 16 heures.

Le premier a donné o<sup>em</sup>, 69 de gaz (62 CO<sup>2</sup>; 28 H<sup>2</sup>; 10 CO). Il s'est formé dans la liqueur un peu d'acide formique.

Le second a donné 1 cm², 68 de gaz (67 CO²; 33 H²; pas de CO). L'acide formique a disparu de la liqueur.

Ainsi, après irradiation de 1 heure 30 minutes, on a superposition des schémas (I), (II) et (III) et l'on trouve les trois gaz CO<sup>2</sup>, CO et H<sup>2</sup>. Mais après l'exposition prolongée de 16 heures, tout l'acide formique se trouve décomposé en CO<sup>2</sup> et H<sup>2</sup>, l'état d'équilibre est atteint et la photolyse de l'acide oxalique donne exactement 2 volumes d'anhydride carbonique pour 2 volumes d'hydrogène :

(IV) 
$$COOH - COOH = 2CO^2 + H^2.$$

D'autres expériences suffisamment prolongées ou intensives ont donné de même les gaz CO<sup>2</sup> et H<sup>2</sup> sans CO. La proportion d'hydrogène est parfois inférieure à la moitié de l'anhydride carbonique : on reconnaît alors la présence de formol dans la liqueur.

En résumé, la photolyse de l'acide oxalique consiste en une scission primaire en anhydride carbonique et acide formique, puis en une décomposition secondaire de cet acide formique à l'état naissant par les rayons de grande longueur d'onde en oxyde de carbone et eau (type de décomposition pyrogénée ménagée) et par les rayons de courte longueur d'onde en anhydride carbonique et hydrogène (type de décomposition pyrogénée poussée ainsi que de décomposition électrolytique).

Ainsi se vérifie une fois de plus un point de vue sur lequel j'ai maintes fois insisté (Revue générale des Sciences, p. 328, 30 avril 1911; Mémoires de la Société des Ingénieurs civils, décembre 1911) que l'énergie radiante représente une énergie dégradée, comme l'énergie thermique, la fréquence vibratoire dans la première jouant le même rôle que la température dans la seconde.

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur les limites d'inflammabilité du grisou. Note de M. F. Leprince-Ringuer, présentée par M. H. Le Chatelier.

On appelle couramment limite d'inflammabilité la teneur pour 100 de gaz inflammable à partir de laquelle une inflammation se propage régulièrement de haut en bas dans un tube; il y a également une limite supé-

rieure au delà de laquelle l'inflammation ne se propage plus; on peut considérer aussi une propagation horizontale ou de bas en haut.

Je me suis proposé de déterminer les limites lorsque ces éléments, ainsi que la composition du gaz, varient.

Les expériences ont été effectuées en 1909-1910, sauf quelques vérifications complémentaires ultérieures.

Dosage du gaz combustible. — Le gaz employé a été pris soit à la station d'essais de Liévin, soit dans un soufflard de la veine Jeanne des mines de Lens. C'est du formène accompagné d'un excès d'azote, souvent aussi d'air et, éventuellement, d'un peu d'acide carbonique dont on le débarrasserait.

Le dosage en formène du gaz employé était déterminé à chaque fois par sa limite d'inflammabilité à l'éprouvette Lebreton: c'est un tube de 26<sup>mm</sup> de diamètre à ouverture rétrécie de 14<sup>mm</sup>; le mélange y est agité avec 60 pour 100 de son volume d'eau et l'inflammation provoquée par une ponce imbibée d'alcool méthylique placée à l'orifice. Les résultats de cet appareil ont été également contrôlés par l'eudiomètre et par le grisoumètre Le Chatelier à combustion par fil de platine incandescent.

Il importe ici d'éviter une confusion.

Toutes les prises de gaz dans une mine ou pour un dosage se font en présence de la vapeur d'eau saturée, de sorte que la composition absolue du gaz varie avec sa température au moment de l'essai, tandis que le gaz est en réalité défini par la proportion contenue dans la partie non condensable du mélange, qui constitue sa teneur relative.

L'eudiomètre fait connaître la teneur absolue.

Le grisoumètre à combustion devrait également donner la teneur absolue (à condition d'en rectifier la formule usuelle qui ne tient pas compte de la variation de la tension de vapeur au cours de l'expérience). De nombreuses séries comparatives ont été effectuées avec sept appareils installés aux mines de Liévin, par moi ou par les soins de cette Société. Elles ont établi que, pour obtenir des résultats sûrs, il importait d'éviter le rayonnement lumineux et d'assurer une température constante et basse du gaz par une circulation d'eau, interrompue d'ailleurs pendant les combustions.

Enfin, pour les dosages à l'appareil Lebreton, il y a à tenir compte de trois facteurs : la température, la teneur en vapeur d'eau et la solubilité des gaz dans l'eau d'agitation.

La composition elle-même du gaz soumis aux expériences en présence de

l'eau varie: non seulement il s'appauvrit en grisou, mais encore il s'enrichit en oxygène; ce phénomène est important lorsqu'on étudie la limite supérieure d'inflammabilité.

La limite absolue du grisou dans l'air peut s'écrire pour de petites variations de la température t et de la teneur centésimale  $\varphi$  en vapeur d'eau

$$n = n_0 - at + b\varphi.$$

a = 0.0042 (expériences de M. Taffenel entre 20° et 690°).

b = 0.05 environ d'après mes mesures lorsque  $\varphi$  varie entre 1 et 11 pour 100 et t de 0° à 49°.

Et la limite relative s'écrira

$$n' = n(1 + \varepsilon \sigma) \frac{100}{100 - \varphi},$$

 $\epsilon$  étant la proportion d'eau d'agitation et  $\sigma$  le coefficient de solubilité du grisou dans l'eau, qui a pour expression à saturation

$$\sigma = 0.05 - 0.00083 t$$
.

On remarque que la limite d'inflammabilité relative du grisou saturé passe par un minimum, qui a lieu à la température de o° lorsqu'il n'y a pas dissolution du gaz dans l'éprouvette, à la température de 11° lorsqu'il y a dissolution à saturation du gaz en présence de son volume d'eau.

Entre o° et 20° l'écart n'excède pas 0,09 dans le premier cas et se réduit à 0,02 dans le second.

L'existence de ce minimum est la raison d'être de la précision des dosages par la méthode des limites d'inflammabilité.

Il résulte des vérifications comparatives effectuées sur un même mélange à l'eudiomètre et à l'éprouvette Lebreton que ce minimum correspond à n'=6,10 à 6,20 selon l'état de saturation, pratiquement 6,15, et que  $n_0=5,91$ .

Influence de la pression. — Une série d'essais comparatifs a été faite entre la station d'essais et l'étage de 600<sup>m</sup> du siège n° 3 des mines de Liévin. La pression s'est élevée de 753<sup>mm</sup> à 794<sup>mm</sup>, la température est demeurée comprise entre 16° et 17°, la limite relative d'inflammabilité s'est élevée de 0,02 en moyenne, soit de l'ordre des erreurs expérimentales. La pression n'exerce donc pas d'influence appréciable sur la limite.

Influence du diamètre du tube. — En étudiant l'influence du diamètre du

tube sur la teneur limite de propagation, j'ai été amené à constater que la limite qui sert de base à la méthode d'analyse n'est autre que la limite de propagation relative au diamètre de l'orifice.

Si l'on facilite suffisamment l'inflammation initiale, par exemple en divisant le tube d'expérience en deux parties, dont l'inférieure contient le mélange expérimenté et la supérieure un mélange plus inflammable ou présente un diamètre plus grand, dans ces conditions les limites correspondent à une vitesse très faible de la flamme et l'on obtient les valeurs suivantes pour  $n_0$ :

```
Diamètre en millimètres. 4. 5,15. 8,15. 27. \infty. n_0...... Pas d'inflammation possible. 6,95 6,17 5,75 5,65
```

Ces résultats s'expliquent par l'action refroidissante des parois, c'est ainsi que le dernier a été extrapolé pour  $d = \infty$ .

L'influence de la température a été trouvée sensiblement indépendante du diamètre du tube.

Limite d'inflammation par le bas. — La limite de propagation de bas en haut est inférieure à la limite de haut en bas. On l'a déterminée avec le tube à deux mélanges en provoquant l'allumage de haut en bas dans un mélange suffisamment riche et renversant rapidement le tube au moment voulu. On a trouvé au tube de 27<sup>mm</sup>:

De haut en bas	$n_0 = 5,76$
Horizontalement	5,56
De bas en haut	5,20

La limite supérieure a présenté un écart sensiblement égal de 0,50 entre les positions extrêmes.

L'abaissement observé tient à ce que dans ce cas les gaz brûlés tendent à rester en contact avec les gaz non brûlés et leur transmettent plus complètement la chaleur que dans le premier cas.

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur le poids atomique du plomb de la pechblende. Note de M. O. Hönigschmid et M<sup>lle</sup> St.-Horovitz, présentée par M. Ch. Moureu.

Des théories récentes indiquent que le produit final de la désintégration dans la série uranium-radium, désigné sous le nom de radium G, doit être un

élément isotopique avec le plomb, c'est-à-dire inséparable par voie chimique de celui-ci, quoique possédant un poids atomique différent.

On passe de l'uranium au radium par le dégagement de trois particules  $\alpha$ ; et du radium au radium G par le dégagement de cinq particules. D'après les déterminations de l'un de nous, U - Ra = 238, 18 - 225, 97 = 12, 21 (¹), ce qui donne, pour l'émission d'une particule  $\alpha$ , un abaissement de 4,07. Le poids atomique du radium G doit donc être  $225, 97 - 5 \times 4, 07 = 205, 62$ .

Comme la pechblende la plus pure, à 60 pour 100 de U³O³, contient aussi de 2 à 3 pour 100 de plomb, il est possible qu'une partie au moins de ce plomb soit du radium G; le poids atomique du plomb extrait de la pechblende doit être inférieur à celui du plomb ordinaire d'une quantité correspondante à sa teneur en radium G.

Du chlorure de plomb provenant des résidus de traitement de la pechblende pour la préparation des sels de radium, a été mis à notre disposition par l'Académie des Sciences de Vienne. Ce chlorure a été d'abord dissous par l'acétate d'ammonium, puis précipité à l'état de sulfate. Le sulfate, lavé, redissous dans l'acétate d'ammonium, a été transformé en sulfure, puis celui-ci en nitrate. Le nitrate a été soumis à des cristallisations par dissolution dans l'eau chaude et précipitation par l'acide azotique concentré, les petits cristaux étant essorés chaque fois par centrifugation dans un appareil en platine. Le nitrate purifié a été transformé de nouveau en chlorure et celui-ci soumis, de même, à des redissolutions dans une solution saturée de gaz chlorhydrique, effectuées dans des vases en silice, suivies de précipitation par l'eau. Enfin, le chlorure a été fractionné par de nouvelles cristallisations dans l'eau pure.

Le produit obtenu présentait toutes les garanties de pureté qu'on peut exiger d'un chlorure de plomb destiné à une détermination de poids atomique.

L'analyse de ce chlorure a été faite par les deux méthodes employées par Baxter pour la détermination du poids atomique actuellement admis pour le plomb, l'une exclusivement gravimétrique, l'autre fondée sur l'emploi du néphélomètre.

Les résultats obtenus ont été les suivants: dans une série de 6 expériences, où le poids de PbCl<sup>2</sup> a varié de 1<sup>5</sup>,97691 à 3<sup>5</sup>,33164, la détermination du rapport de PbCl<sup>2</sup> à 2AgCl a donné pour poids atomique du plomb des nombres variant de 206,719 à 206,749, dont la moyenne est 206,732. Une autre série de 3 expériences, où le poids de PbCl<sup>2</sup> a varié de 3<sup>5</sup>,22459 à 3<sup>5</sup>,49447, a donné, par la détermination directe du rapport de PbCl<sup>2</sup> à 2AgCl, des poids atomiques variant de 206,730 à 206,748, dont la moyenne est 206,741.

La moyenne de ces deux moyennes donne, pour le poids atomique du

<sup>(1)</sup> O. Hönigschmid, Monatshefte f. Chemie, t. XXXIV, 1913, p. 283; Wiener akademischer Anzeiger, Nr III, 22 janvier 1914.

plomb extrait de la pechblende, le nombre 206,736 inférieur de 0,4 au poids atomique du plomb ordinaire.

Il est possible qu'on puisse extraire d'une pechblende exempte de fragments isolés de blende, un plomb de poids atomique encore plus bas. Des recherches dans cette voie sont en cours d'exécution.

Les déterminations qui font l'objet du présent Mémoire ont été communiquées au Congrès de la Bunsen Gesellschaft, à Leipzig, le 23 mai 1914, et à la Société chimique allemande à Berlin. Elles confirment les indications de la théorie relative à l'existence d'éléments possédant des propriétés chimiques identiques avec un poids atomique différent.

Des résultats semblables ont été dernièrement communiqués à l'Académie par M. M. Curie (1). Ils sont d'accord avec les précédents.

CHIMIE. — Réduction par l'hydrogène des oxydes de cuivre et de nickel en présence d'un déshydratant. Note de M. E. Berger, transmise par M. G. Lemoine.

Pour comprendre les phénomènes de catalyse, l'étude des conditions de réduction par l'hydrogène des oxydes de cuivre et de nickel paraît nécessaire. Le dispositif de tubes Colson, déjà employé dans les recherches sur l'oxydation du cuivre (²), a servi à cette étude. Pourtant, l'hydrogène étant, dans la réaction, remplacé par un égal volume de vapeur d'eau, il fallait, pour mesurer l'hydrogène combiné, absorber l'eau produite à chaque instant, ce qui a été obtenu en plaçant dans le tube de la baryte anhydre.

On constate alors, pour les deux oxydes, un accroissement très considérable de la vitesse de réduction sur celle en milieu gazeux hydraté. Dans l'hydrogène maintenu anhydre, la vitesse est au moins centuple de celle observée dans le gaz primitivement sec, mais rapidement saturé d'eau à la température ambiante. Ce résultat paraît présenter un intérêt industriel, puisqu'il permet soit d'abréger la préparation fastidieuse des métaux actifs, soit d'augmenter leur activité en les préparant à plus basse température.

<sup>(1)</sup> M. Curie, Comptes rendus, t. 158, 1914, p. 1676.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, t. 138, 1914, p. 1502.

On a pu constater la réduction très nette de CuO à la température ordinaire; un échantillon de NiO a été complètement réduit en 70 heures à 182°.

MM. Sabatier et Espil ('), dans un Mémoire consacré à l'étude de la réduction de NiO dans un courant d'hydrogène, ont constaté l'influence accélératrice de la siccité préexistante du gaz envoyé sur l'oxyde; mais ce gaz devenait immédiatement humide par le fait de la réaction, ils n'ont pu voir l'augmentation considérable de vitesse signalée ici. L'influence de la vitesse du courant d'hydrogène (probablement sec) qu'ils ont observée s'explique par un entraînement plus rapide de l'eau formée.

Comme ces savants, je n'ai pas trouvé de point de réaction pour les réductions d'oxydes; elles paraissent se poursuivre à toute température.

Le coefficient de température est plus faible que pour l'oxydation du cuivre; pour CuO, la vitesse est 5,5 fois plus grande à 130° qu'à 100°; ce chiffre est sans doute illusoire et trop petit, la vitesse finie de diffusion de l'eau vers l'absorbant favorisant les vitesses faibles. Quant à la quasi-indépendance de la vitesse et de la pression, établie dans le cas de l'oxydation du cuivre, elle résulte ici de la continuité des courbes trouvées, obtenues en rechargeant d'hydrogène les tubes en cours d'expérience, ce qui faisait varier la pression dans de larges limites.

Contrairement au cas de l'oxydation du cuivre, où la couche d'oxyde ralentit la réaction, le métal réduit est perméable au gaz et l'on a pu suivre la réduction jusqu'à la fin. L'absorption se poursuit, même avec une vitesse finie, après que l'hydrogène correspondant à H² pour MO a été consommé. Du nickel complètement réduit a ainsi absorbé, actuellement, plus de ½ d'atome supplémentaire (300 fois son volume) en 40 heures à 209°, 5, et la vitesse reste constante. On cherchera à déterminer, lors de l'équilibre, si ce phénomène est d'ordre physique ou s'il peut être attribué à la formation d'un hydrure.

Marche de la réaction. — I. Oxyde de cuivre. — On a construit la courbe des volumes absorbés à 100° et 130° en fonction du temps par CuO précipité déshydraté vers 350°, les ordonnées étant les fractions du volume total nécessaire à la réduction. On constate, en général, un point d'inflexion dans le tiers inférieur de la courbe; sa position très variable d'une expérience à l'autre, son absence dans un cas, permettent de l'attribuer à un

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 158, 1914, p. 668.

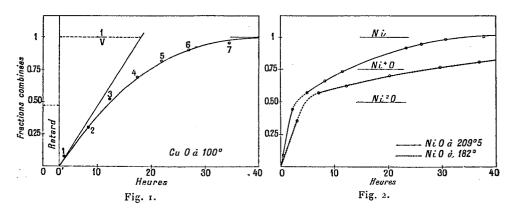
retard au départ, inertie chimique déjà constatée pour d'autres réactions, par exemple par M. Lemoine, pour la décomposition de H<sup>2</sup>O<sup>2</sup>, et peut-être due ici à une trace d'eau retenue par l'oxyde. En faisant abstraction de cette anomalie, la courbe est régulière; les résultats peuvent être bien représentés en faisant l'hypothèse simple que chaque grain élémentaire est réduit par la périphérie et que la vitesse est proportionnelle à la surface du noyau restant à réduire, ce qui donne:

$$\frac{dy}{dt} = v(1-y)^{\frac{2}{3}};$$

et en intégrant :

$$3(1-y)^{\frac{1}{3}} = 3 - vt.$$

C'est une cubique, à point d'inflexion à tangente horizontale pour y=1 limitant la partie utile de la courbe et telle que le temps de réduction est triple de celui qui correspondrait à la vitesse initiale supposée constante. Dans la figure 1, les *points* sont obtenus par l'expérience et la courbe est la



cubique déterminée par les points 2 et 6. L'hypothèse précédente est une première approximation, peut-être grossière; la concordance observée permet au moins de conclure à une réduction de CuO à Cu, sans intermédiaire.

II. Oxyde de nickel. — L'existence d'un sous-oxyde, soupçonnée par les chimistes de catalyse, vient d'être affirmée par MM. Sabatier et Espil (loc. cit.) qui ont été « conduits à penser » que c'était Ni<sup>4</sup>O.

Les courbes données (fig. 2) montrent qu'en milieu anhydre la réduction se fait en deux phases correspondant à des vitesses très différentes pour les points de part et d'autre de l'ordonnée 0,5, pour les ordonnées

voisines de 0,75 la continuité est parfaite. L'oxyde intermédiaire serait donc Ni<sup>2</sup>O.

En opérant avec l'hydrate d'oxyde, au bout d'une heure à 209°, 5 et un peu plus à 182°, sans qu'il y ait eu absorption sensible d'hydrogène, le changement de couleur du vert au noir se produit en une minute toujours sans absorption, puis la diminution de volume a lieu, si rapide au début, qu'on peut suivre à l'œil la montée du mercure. Il est curieux de constater que la déshydratation de Ni (OH)², insensible à 209°, 5, demande plus de 30 heures à 238°, dans le vide de la trompe à mercure; l'hydrogène paraît être un catalyseur dans cette déshydratation.

Résumé. — La réduction des oxydes de cuivre et de nickel est très fortement accélérée quand on absorbe l'eau produite dans la réaction. L'allure de la réaction, continue pour l'oxyde de cuivre, montre dans le cas du nickel l'existence d'une étape intermédiaire, l'oxyde nickeleux Ni<sup>2</sup>O.

Des recherches, avec le même dispositif, sont en cours sur la réduction d'autres oxydes, ceux de cobalt et de fer en particulier, et sur la détermination du rôle respectif de NiO, Ni<sup>2</sup>O, Ni dans la catalyse hydrogénante.

CHIMIE GÉNÉRALE. — Sur l'oxydation et la réduction du cuivre. Note de M. Jacques Joannis, présentée par M. H. Le Chatelier.

Dans une précédente Note (¹), j'ai étudié l'action d'un catalyseur chimiquement inactif (le kaolin) sur la combinaison du gaz tonnant  $2H^2 + O^2$ . Depuis cette époque, je poursuis des recherches sur différents catalyseurs chimiquement actifs. J'ai étudié, entre autres, l'action du cuivre : une Note récente de M. Ernest Berger, parue ici même (²) sur ce sujet, m'a incité à publier les résultats déjà obtenus dans cette voie.

L'appareil, tout en verre soudé, comportait un laboratoire cylindrique contenant le catalyseur; ce vase était placé à l'intérieur d'un thermostat (four électrique à résistance, muni d'un régulateur à mercure) et un tube de petit diamètre le faisait communiquer, par l'intermédiaire d'un robinet de Geissler, avec une chambre comportant un manomètre à mercure, et plusieurs robinets communiquant soit avec des réservoirs en verre contenant des gaz sous pression (gaz tonnant, H²,O², etc.), soit avec une trompe à mercure munie d'une jauge de Mac Leod.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 158, séance du 16 février 1914, p. 501.

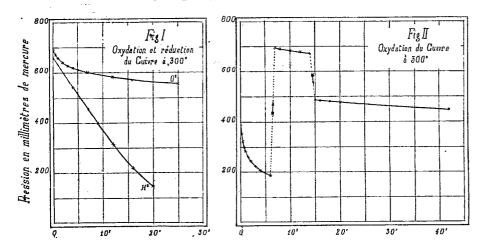
<sup>- (2)</sup> Comptes rendus, t, 158, séance du 25 mai 1914, p. 1502.

Le vide était fait au début dans tout l'appareil à omm,oi près; le four était amené à l'équilibre de température (300°), puis le gaz H² ou O² mis en contact avec le cuivre préalablement oxydé ou réduit. On notait à la fois le temps et les pressions correspondantes.

Le volume et la température de l'appareil restant sensiblement constants, le volume combiné était proportionnel à la variation de pression. Cette méthode, avec un volume approprié d'appareil, est très sensible; elle permet d'observer le phénomène d'une façon continue et notamment le début de la réaction qui, au point de vue de la catalyse, est de la plus haute importance.

Cette méthode convient parfaitement pour l'oxydation où le volume du gaz combiné est à chaque instant le volume du gaz disparu.

Pour la réduction, il y a quelque incertitude : en effet, la combinaison a



lieu sans variation de volume et ce que l'on mesure, c'est non la quantité d'eau formée à chaque instant, mais bien la quantité d'eau condensée: or, la vitesse de condensation, si elle est assez faible, viendra troubler le phénomène.

Les expériences ont été faites à 300° sur du cuivre électrolytique en fil de 1<sup>mm</sup> de diamètre: le poids du cuivre employé était de 15<sup>g</sup>, 08 et sa surface d'environ 70<sup>cm²</sup>. L'appareil, volume du cuivre déduit, renfermait à la température de l'expérience (17° environ et 300°) un volume gazeux de 13<sup>cm³</sup> environ, mesuré à 0° sous 760<sup>mm</sup>. Une variation de pression de 1<sup>mm</sup> correspond donc à une variation de volume de 0<sup>cm³</sup>,017 (à 0° sous 760<sup>mm</sup>) et pour avoir une variation de 1<sup>cm³</sup> (à 0° sous 760<sup>mm</sup>) il fallait une variation de pression de 58<sup>mm</sup> environ.

J'ai fait différentes expériences de réduction sur le cuivre superficielle-

ment oxydé et d'oxydation sur le cuivre préalablement réduit, la quantité d'oxyde formé étant de l'ordre du centigramme. Pour cela j'introduisais le gaz ( $H^2$  ou  $O^2$  humides) dans tout l'appareil, chambre et vase laboratoire : cette opération demandait de 20 à 25 secondes, puis je notais le temps et les pressions. La différence entre la marche de l'oxydation et de la réduction est montrée dans la figure 1 où deux de ces courbes relatives l'une à la réduction, l'autre à l'oxydation sont tracées en portant en abscisses les temps en minutes et en ordonnées les pressions en millimètres de mercure. On voit que la vitesse de réduction  $\frac{dp}{dt}$  est sensiblement constante pendant un grand intervalle de pression, alors que la vitesse d'oxydation varie constamment : cette vitesse très grande au début diminue très rapidement.

Cette diminution de vitesse pouvait être attribuée soit à la couche d'oxyde formée, ralentissant l'oxydation ultérieure, soit à l'influence de la diminution de pression. Pour mettre ces facteurs en évidence et pour étudier le début de la réaction j'ai fait l'expérience représentée sur la figure 2.

Le vide ayant été fait sur le cuivre réduit et le four étant en équilibre à 300°, j'ai fermé le robinet de communication entre le vase laboratoire et la chambre, puis ai rempli celle-ci d'O² humide. J'ai ouvert alors le robinet de communication et après 5 secondes, temps nécessaire à l'équilibre de pression, j'ai commencé à noter le temps et les pressions.

Ces mesures sont données dans le Tableau suivant ainsi que la valeur de la vitesse de réaction  $\frac{dp}{dt}$  exprimée en millimètres par minute :

Temps.	Pressions.	Vitesse $\frac{dp}{dt}$ .
m s	mm Hg	mm : minute
0.00	372	
0.15	332,5	162
0.30	302, 5	120
0.45	280,5	88
I.00	264,5	64 .
1.30	241	47
2.00	224,5	33
3.00	200,5	24
4.00	183,5	17
6.00	162,5	10,5

A ce moment, j'ai introduit dans l'appareil une nouvelle quantité de  ${\rm O}^2$  pour voir si l'augmentation de pression allait augmenter la vitesse :

## ACADÉMIE DES SCIENCES.

Temps.	Pressions.	Vitesse $\frac{dp}{dt}$ .
m 7	mm Hg 681	mm : minute
8	676,5	5,5
10	669	3,75
12	663	$_{3,o}$
14	658	2,5

J'ai alors fait un vide partiel et amené la pression à 470<sup>mm</sup>. La vitesse a continué à décroître: après 1 heure 21 minutes, la pression était de 398<sup>mm</sup> et la vitesse d'environ 0,8; après 2 heures 23 minutes, la pression de 362<sup>mm</sup> et la vitesse de 0,5.

Il résulte donc de ce qui précède que la pression n'a pas un rôle appréciable dans l'oxydation, mais que l'oxyde formé diminue considérablement la vitesse d'oxydation.

Dans la réduction, la pression semble ne pas avoir non plus d'influence; mais dans ce cas, par suite du rôle de la vitesse de condensation de la vapeur d'eau, il ne me paraît pas possible de conclure encore.

CHIMIE ORGANIQUE. — Bromuration du benzène et de ses homologues, action catalytique du manganèse. Note de MM. L. GAY, F. DUCELLIEZ et A. RAYNAUD, présentée par M. Haller.

I. Deux d'entre nous (¹), en étudiant l'action, sur le manganèse, du brome dissous dans divers liquides organiques, ont constaté qu'à chaud le brome et le benzène, en présence du manganèse, réagissent l'un sur l'autre, tandis que le métal reste inattaqué.

Nous nous sommes proposé de rechercher si dans cette réaction chimique le métal agit comme catalyseur.

Si l'on chauffe au bain-marie un mélange de brome (20<sup>5</sup>) et de benzène (9<sup>5</sup>, 5) l'attaque commence vers 75° si l'on opère en présence de manganèse porphyrisé (0<sup>5</sup>, 5), vers 90° dans le cas contraire. Après 2 heures et demie d'action, le liquide obtenu, traité par la soude, lavé et séché, donne par rectification:

<sup>(1)</sup> F. Ducelliez et A. Raynaud, Bromuration du manganèse en milieu éthéré (Comptes rendus, t. 158, 1914, p. 576).

## SÉANCE DU 15 JUIN 1914.

Int	ervalle	En présence	
de dis	stillation.	de Mn.	Pas de Mn.
79	9-82°	2,15	7,5
	3-155 5-158	• ' '	au-dessus de 83º: 2,5

Si nous faisons les rapports du benzène récupéré au poids des produits passant au delà de 83°, on obtient:

Première expérience... 
$$\frac{8}{9}$$
 Deuxième expérience...  $\frac{10}{3}$ 

Le pouvoir catalyseur du manganèse est donc net, le métal n'est pas attaqué (1).

Nous avons constaté d'autre part que Mn Br<sup>2</sup> anhydre n'est pas catalyseur, le nickel et le cobalt le sont à peine (ils sont partiellement attaqués).

A la température ordinaire, l'action catalytique du manganèse a la même netteté. Deux mélanges, sensiblement équimoléculaires, de 18<sup>g</sup> de benzène et 12<sup>em³</sup> de brome sont maintenus à l'obscurité pendant 90 heures. Les liquides obtenus, traités comme précédemment, donnent:

	En présence	
	de 3g de Mn.	Sans Mn.
81-83	g	5,6
83-155		0,4
155-158	. 16	7,8
Résidu cristalin (surtout C6 H4 Br2 1.4)	. 4	-

II. La bromuration des homologues du benzène est facile et n'exige pas la présence d'un catalyseur. Si l'on mélange, à l'obscurité, du toluène (ou du xylène (²) et du brome secs dans les proportions équimoléculaires, il y a échauffement de la masse et production d'une réaction tumultueuse (³); on observe un abondant dégagement de vapeurs de brome ainsi que d'acide bromhydrique. Après 8 minutes de contact, le liquide est traité toujours comme précédemment : 23<sup>g</sup> de toluène et 12<sup>cm²</sup> de brome nous ont donné :

<sup>(1)</sup> A condition d'éviter toute humidité.

<sup>(2)</sup> Mélange des trois isomères.

<sup>(3)</sup> La réaction a lieu immédiatement dans le cas du xylène, après un instant dans le cas du toluène.

·	En présence			
	de 1s de Mn.	Sans Mn.		
110-115	g G	6, 6		
		,		
115-178		1,15		
178-185 (C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> BrCH <sup>3</sup> )	20,3	8, 3		

23g de xylène et 12cm3 de brome ont donné:

	de 1 <sup>g</sup> de Mn.	Sans Mn.
136–145	5,45	$8^{\mathfrak{g}}, 5$
145-200	1	0,8
Résidu [surtout $C^6H^3Br(CH^3)^2$ ]	17,5	8,3

L'action catalytique du manganèse est donc encore très nette. Il n'en est pas de même si l'on opère de la façon suivante :

Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et d'un tube à brome, on introduit 1858 de toluène (ou de xylène), puis, par petites portions, 96cm³ de brome. En opérant à l'abri de la lumière du jour, on n'observe à froid aucun dégagement gazeux (le brome étant dilué dans une assez grande masse de liquide, l'élévation consécutive de la température est faible). Si l'on plonge le ballon dans un bain-marie à 80° environ, une attaque vive se produit dans le cas du toluène (un bain-marie à 50° suffit dans le cas du xylène); on peut alors supprimer le bain-marie et entretenir la réaction par addition progressive du brome. On laisse ensuite la réaction se poursuivre, à l'abri de la lumière, pendant 12 heures environ.

Les liquides obtenus, traités comme il a été dit, ont donné:

		Avec 1s de Mn.	Sans Mn.
	o o	g	g
4	( 110-115	. 24,4	34
Toluène	) 115-175	. 4,5	5
	) 175–185	. 222	200
	résidu	. II .	
	( 133-143	. 16,5	20
Xylène	143-200	. 13	4,5
	200-210	. 169	193
	résidu	. 19	22

L'action catalytique du manganèse est donc masquée : la réaction, accélérée au début, en présence de ce métal, se ralentit plus tôt. On n'a donc aucun avantage à employer de manganèse, pas plus d'ailleurs qu'en opérant à chaud, ainsi que nous l'ont montré une série d'opérations.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur la thuyone et la thuyamenthone: passage direct de l'une à l'autre. Note de M. Marcel Godchot, présentée par M. E. Jungfleisch.

Grâce aux travaux de Wallach, de Semmler, de Haller, la constitution de la thuyone paraît bien établie et peut se représenter par la formule (I).

II. Isothuyone. I. Thuyone. III. Thuyamenthone.

On sait que cette cétone bicyclique, sous l'influence de l'acide sulfurique, peut être transposée en son isomère, l'isothuyone (') (formule II). En réduisant cette cétone non saturée au moyen de l'alcool et du sodium, Wallach (2) a obtenu l'alcool secondaire saturé qu'il désigna sous le nom de thuyamenthol, lequel, par oxydation ultérieure, lui a fourni la cétone correspondante, la thuyamenthone (formule III). La présente Note a pour but d'indiquer un procédé très commode permettant de transformer directement la thuyone en thuyamenthone; il suffit en effet de soumettre la thuyone à l'action du nickel réduit et de l'hydrogène dans des conditions de température bien déterminées.

La thuyone, qui a servi à nos opérations, distillait à 199°-201° sous la pression ordinaire, avait pour densité D, s = 0,9190, comme indice de refraction  $n_{17}^{D} = 1,4546$  et comme pouvoir rotatoire  $\alpha_{D} = -29^{\circ},54$ . Soumise à l'action catalytique du nickel et de l'hydrogène, vers 175°-180°, cette cétone se transforme, avec un excellent rendement, en un autre produit cétonique, possédant une odeur agréable, toute différente de celle de la thuyone et rappelant surtout celle de la menthone. On constate, en outre, que le passage de la thuyone dans le tube à nickel produit une absorption de l'hydrogène. Après plusieurs distillations fractionnées, le composé obtenu bout vers 207°-209° sous la pression ordinaire; il a pour

<sup>(1)</sup> WALLACH, An. Chem., t. 286, p. 101, et t. 323, p. 333.

<sup>(2)</sup> WALLACH, An. Chem., t. 323, p. 353.

densité  $D_{20} = 0.8844$  et pour indice de réfraction  $n_{20}^D = 1.4526$ . Ces constantes sont très voisines de celles indiquées par Wallach pour la thuyamenthone, obtenue par lui par oxydation du thuyamenthol. De plus, j'ai confirmé l'identité des deux produits de différentes manières:

1° J'ai préparé la semicarbazone de la cétone isolée par nous; après purification par cristallisation dans l'alcool ordinaire, ce composé fond à 178°-179°. (Wallach indique 179° pour point de fusion de la semicarbazone de la thuyamenthone.)

2° J'ai traité ensuite une partie de notre cétone par le réactif de Crismer et j'ai isolé du produit de la réaction l'oxime, bouillant à 126°-130° sous 10mm et se solidifiant en partie par refroidissement; les cristaux, essorés et purifiés par cristallisation dans l'alcool méthylique, constituent de très beaux prismes, fusibles à 95°. (Wallach indique 95° pour l'oxime de la thuyamenthone.)

3° Enfin, pour confirmer d'une façon plus nette encore la transformation de la thuyone en thuyamenthone dans les circonstances indiquées plus haut, j'ai préparé de l'isothuyone par le procédé de Wallach, perfectionné par M. Haller (¹), et j'ai soumis cette cétone à l'action du nickel et de l'hydrogène, à la température de 175°. L'isothuyone, dont je suis parti, bouillait à 229°-231°; après hydrogénation elle était transformée en un produit, bouillant vers 207°-209°, identique en tous points à celui obtenu directement en partant de la thuyone, car il m'a fourni une semicarbazone fusible à 178°-179° et une oxime fusible à 95°. L'identité est donc absolue.

En résumé, la thuyone, cétone bicyclique, en présence du nickel et de l'hydrogène, se transforme, vers 175°-180°, en un dérivé cyclopentanique vrai, la thuyamenthone (diméthyl-1.2-isopropyl-3-cyclopentane-one-5). Le noyau triméthylénique qui fait partie de la molécule thuyonique, n'étant pas stable dans les conditions énoncées plus haut, se rompt et l'on retombe sur le noyau cyclopentanique qui, lui, est d'une stabilité remarquable, confirmée par les nombreuses recherches effectuées par moi, en collaboration avec M. Tabourg, sur les dérivés du cyclopentane. Quant à l'instabilité du noyau triméthylénique dans la réaction de MM. Sabatier et Senderens, elle a déjà été mise en évidence par Willstætter et Kametaka, qui ont montré que le triméthylène, soumis à l'hydrogénation sur le nickel, audessus de 80°, et très rapidement à 180°, fixe une molécule d'hydrogène et se change en propane. Les faits que nous signalons ne sont donc qu'une conséquence de celui indiqué par ces chimistes.

Nous nous proposons d'étendre cette étude aux homologues de la thuyone, car nous pourrons obtenir ainsi toute une série de cétones, homologues de la cyclopentanone, difficiles ou impossibles à obtenir autrement.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 140, p. 1626.

CHIMIE INDUSTRIELLE. — Préparation synthétique d'un gaz de houille. Note de M. Léo Vignon, présentée par M. A. Carnot.

On sait qu'il est possible de gazéisier la totalité du carbone de la houille ou du coke de houille par la préparation du gaz d'air (gaz de générateur, gaz pauvre) ou par celle du gaz d'eau.

Mais ces deux gaz présentent, par rapport au gaz de houille, de multiples inconvénients : ils sont très toxiques et n'ont qu'un pouvoir calorifique faible.

1	Proportion théorique d'oxyde de carbone.	Pouvoir calorifique moyen par mètre cube.
Gaz de houille		cal cal 5000–52000
Gaz d'air		900- 1000 2400- 2800

Je me suis proposé de préparer synthétiquement, par gazéification totale du carbone de la houille, un gaz combustible remplissant les conditions suivantes :

- 1º Teneur en oxyde de carbone aussi faible que possible, inférieure ou au plus égale à la teneur en oxyde de carbone du gaz de houille;
- 2º Pouvoir calorifique aussi élevé que possible, se rapprochant de celui du gaz de houille;
- 3° Composition analogue à celle du gaz de houille (hydrogène et carbures d'hydrogène).

J'ai pu obtenir ces résultats en résolvant d'abord un certain nombre de problèmes théoriques.

Recherches théoriques. — I. J'ai constaté que l'oxyde de carbone, en agissant sur la chaux, en présence de l'eau dans des conditions déterminées, se transformait en carbures d'hydrogène et acide carbonique (Bull. Soc. chim. de France, 4e série, t. IX, 1911, p. 18).

II. L'étude de l'action de la vapeur d'eau sur le carbone, en présence de la chaux, me permit de constater qu'on pouvait réaliser, entre 600° et 800°, les réactions:

$$C + CaO + 2(H^{2}O) = CO^{3}Ca + 2(H^{2}),$$

$$2(C) + CaO + 2(H^{2}O) = CO^{3}Ca + CH^{4},$$

$$3(C) + CaO + 2(H^{2}O) = CO^{3}Ca + C^{2}H^{4}.$$
C. R., 1914, 1\* Semestre. (T. 158, N° 24.)

[Action de la vapeur d'eau sur le carbone en présence de la chaux (Comptes rendus, 27 mars 1911; Bull. Soc. chim., 4e série, t. IX, 1911, p. 419).]

- III. Mes recherches ont porté ensuite sur la composition du gaz d'eau (Comptes rendus, 30 juin 1913; Bull. Soc. chim., 4° série, t. XIII, 1913, p. 807). Les petites proportions de méthane qu'il contient proviennent de l'action catalytique de la chaux contenue dans le coke.
- IV. D'autres substances que la chaux peuvent agir catalytiquement pour la formation du méthane : le fer, le nickel, le cuivre, la silice, l'alumine, la magnésie (*Comptes rendus*, 15 juillet 1913).

Déductions techniques. — Les résultats qui viennent d'être résumés permettent de réaliser la préparation synthétique d'un gaz se rapprochant du gaz de houille. Plusieurs variantes techniques peuvent être appliquées:

- 1º En partant du gaz d'eau : ce gaz étant mis en contact avec la chaux, en présence d'une quantité d'eau convenable, vers 400°, donne un gaz renfermant en moyenne : hydrogène 85-90 pour 100, méthane 5-10 pour 100, oxyde de carbone 0-5 pour 100, dont le pouvoir calorifique est d'environ 3000<sup>cal</sup> par mètre cube.
- 2° A partir du coke : on fait passer de la vapeur d'eau sur un mélange de coke et de chaux chauffé entre 600° et 1000°, en réalisant la réaction :

$$4(C) + 6(H^2O) = 3(CO^2) + 4(H^2) + CH^4$$
.

100<sup>kg</sup> de coke donnent (en supposant réalisée la séparation de l'acide carbonique) 200<sup>m3</sup>-230<sup>m3</sup> de gaz ayant comme composition : hydrogène 80-85 pour 100, méthane 15-20 pour 100, oxyde de carbone 0-5 pour 100, et comme pouvoir calorifique 3500<sup>cal</sup>-4000<sup>cal</sup>.

3° A partir de la houille : on mélange la houille avec de la chaux; on distille d'abord à 900°-950° et l'on recueille 25<sup>m³</sup> de gaz riche (A) pour 100<sup>kg</sup> de houille. Ce gaz est très riche en carbures d'hydrogène condensés et en ammoniaque.

Cette première distillation terminée, on introduit ensuite un courant de vapeur d'eau, sans excès, sur le coke maintenu à 900°-1000°. On obtient ainsi (en tout) pour 100kg de houille, environ 200m³ de gaz (y compris le gaz A) dont la composition (calculée après déduction de l'acide carbonique) sera : hydrogène 70-78 pour 100, méthane 15-20 pour 100, oxyde de carbone 5-10 pour 100.

En réglant convenablement la réaction, l'oxyde de carbone peut être réduit et amené à zéro. Les pouvoirs calorifiques mesurés avec l'appareil Junkers varient de 4000<sup>cal</sup> à 4500<sup>cal</sup>.

La quantité d'ammoniaque entraînée par les gaz et pouvant être recueillie est au moins quadruplée, par rapport au rendement ordinaire, et correspond à 36<sup>kg</sup> de sulfate d'ammoniaque par tonne de houille; il est permis de penser que la quantité de sulfate d'ammoniaque formé doit pouvoir s'approcher de la théorie. 4<sup>kg</sup>, 7 de sulfate correspondant à 1<sup>kg</sup> d'azote, on aurait:

Par tonne de houille à 1 pour 100 d'azote...... 47<sup>kg</sup> de sulfate

» » à 2 » » ....... 94<sup>kg</sup> »

Résumé. — La préparation synthétique du gaz de houille offre, par rapport à l'ancienne méthode, les avantages suivants :

1° Elle utilise mieux, et d'une façon plus rationnelle, la matière première houille. Le volume du gaz obtenu est 8-10 fois plus considérable que celui du gaz obtenu par simple distillation, la majeure partie de l'azote de la houille est transformée en ammoniaque.

2º Elle permet d'obtenir un gaz non toxique, dans lequel la proportion d'oxyde de carbone peut être réduite à zéro.

MINÉRALOGIE. — Un gisement d'iodargyrite en France. Note (') de M. Georges Friedel, transmise par M. Pierre Termier.

La rareté de ce minéral, non encore signalé en France, rend intéressante la constatation suivante :

Des recherches en cours sur un filon minéralisé principalement en wolfram, au lieudit Les Montmans, près Échassières (Allier), ont fait reconnaître en un point, outre la veine de quartz plus ou moins chargé de wolfram, une veine distincte, accolée à la première, et composée en majeure partie de campylite (mélange de mimétèse et de pyromorphite) mélée d'un peu de quartz. Légèrement vacuolaire, la campylite montre dans ses cavités de très petits cristaux ( $\frac{1}{3}$  ou  $\frac{1}{4}$  de millimètre au maximum) d'iodargyrite. Ces cristaux, parfaits et limpides, sont limités par la base p(0001) très développée, le prisme  $m(10\overline{1}0)$  court, et deux

<sup>(1)</sup> Transmise dans la séance du 8 juin 1914.

isoscéloèdres (2021), constant aux deux extrémités, et (1011) plus réduit et paraissant n'exister qu'à l'une des extrémités par suite de l'antihémiédrie. Toute la masse de la campylite est d'ailleurs imprégnée du même minéral et dégage des vapeurs violettes d'iode lorsqu'on la chauffe à haute température au tube fermé, de préférence avec addition de sel de phosphore fondu. Le minerai en question se rencontre aux affleurements et n'existera vraisemblablement qu'en faible quantité.

CHIMIE VÉGÉTALE. — Sur la vitesse de l'hydrolyse et du déplacement par l'eau des matières azotées et minérales contenues dans les feuilles. Note de M. G. André, présentée par M. A. Gautier.

J'ai indiqué, dans une Communication récente (Comptes rendus, t. 155, 1912, p. 1528), les résultats que j'avais obtenus, au point de vue de l'hydrolyse et du déplacement des matières azotées et minérales, par l'immersion dans l'eau des feuilles fraîches du Châtaignier. J'ai montré que l'exosmose de l'azote hors du tissu de la feuille était peu notable, même après plusieurs mois; alors que celle de l'acide phosphorique, et surtout celle de la potasse, étaient beaucoup plus rapides.

Il m'a semblé utile de revenir sur ces différents points et de chercher, à diverses époques de l'évolution des feuilles, quelles étaient les quantités d'azote et de matières minérales susceptibles de passer dans l'eau au bout de temps rigoureusement égaux. J'ai procédé de la façon suivante : aux dates ci-après mentionnées, on a immergé, dans 2500cmº d'eau distillée additionnée de quelques gouttes de formol, 300 feuilles fraîches de Châtaignier prélevées sur le même arbre auquel j'avais emprunté les rameaux qui ont fait l'objet de ma dernière Communication (ce Volume, p. 1517). Après un mois, le liquide décanté a été analysé et remplacé par le même volume d'eau distillée; après un second mois, on a répété la même opération. Les feuilles sont demeurées au contact de l'eau pendant quatre nouveaux mois, temps au bout duquel on a analysé le liquide, puis les feuilles. Celles-ci ont donc subi une immersion totale de 6 mois. Les deux premières prises d'échantillons s'adressent à des feuilles jeunes; la troisième prise a été effectuée vers l'époque de la floraison; la cinquième, enfin, au voisinage de la maturité des fruits.

Je ne puis, faute de place, donner ici les chiffres absolus de matière; on trouvera dans le Tableau ci-contre les indications suivantes : I = poids de

substance (azote, acide phosphorique, potasse) ayant exosmosé dans l'eau au bout d'un mois, pour 100 du poids total de cette substance contenue dans les feuilles. II = poids de substance ayant exosmosé dans l'eau, pendant le second mois. III = poids de substance ayant exosmosé dans l'eau, pendant les 4 mois suivants. A côté de chacun des nombres, j'ai inscrit, entre parenthèses, le pourcentage de la substance exosmosée (colonnes B).

Les conclusions qu'on peut tirer de l'examen de ces chiffres sont, en général, les mêmes que celles que j'ai formulées antérieurement; mais il est facile cependant d'y ajouter quelques précisions nouvelles.

	A	zote.	PĊ	PO4 H3. K2 O.		ζ² O.
	A.	В.	A.	В.	A.	B.
			I. — 4 m	ai 1913.		
I	3,65	(57,75)	51,70	(90,37)	80,80	(82,57)
Π	1,21	(19,15)	3,95	(6,90)	13,00	(13,29)
III	1,46	(23,10)	ı,56	(2,73)	4,05	(4,14)
-	6,32	100,00	57,21	100,00	${97,85}$	100,00
			II. — 18	mai.		
I	2,28	(57, 86)	42,21	(8o,35)	67,37	(71,89)
II	0,72	(18,28)	7,91	(15,06)	18,90	(20,17)
ш	0,94	(23,86)	2,41	(4,59)	7,44	(7,94)
	$\overline{3,94}$	100,00	$\overline{52,53}$	100,00	93,71	100,00
			III. — 15	juillet.		
ſ	1,07	(59,44)	45, 78	(75, 62)	$65, 8_{7}$	(71,61)
	0,35	(18,89)	10,29	(17,00)	18,19	(19,18)
III	0,39	(21,67)	4,47	(7,38)	7,92	(8,61)
	1,80	100,00	$\overline{60,54}$	100,00	91,98	100,00
		17	V. — 4 sep	tembre.		
I	ı,34	(56, 07)	41,95	(70,95)	62,82	(69,06)
II	0,61 ·	(25, 52)	12,71	(21,50)	18,54	(20,39)
ш	0,44	(18,41)	4,46	(7,55)	9,60	(10,55)
	2,39	100,00	59,12	100,00	90,96	100,00

-	Azote.		PO4H3.		К <sup>2</sup> О.	
	Α.	В.	A.	В.	A.	B.
			V. — 8	octobre.		
I	1,18	(59,00)	38,67	(68,83)	58,88	(67, 52)
II	0,55	(27,50)	11,91	(21,20)	18,12	(20,78)
III	0, 27	(13,50)	5,60	(9,97)	10, 20	(11,70)
	2,00	100,00	56, 18	100,00	87, 20	100,00

L'exosmose de l'azote est faible: elle n'atteint, au bout de 6 mois, que 6,32 pour 100 de l'azote total chez les feuilles les plus jeunes et 2 pour 100 chez les feuilles les plus âgées. On constate donc, dans le cas présent, une diminution de l'azote exosmosé au fur et à mesure du veillissement de l'organe, fait que j'avais déjà signalé chez les feuilles de l'année 1911. La quantité d'azote exosmosé, après le premier mois d'immersion, pour 100 de l'azote total exosmosé (colonne B), est à peu près la même quel que soit l'âge de la feuille (en moyenne 58,02 pour 100). Ce dernier nombre est notablement plus faible que celui que m'avaient fourni les feuilles de 1911.

L'exosmose du phosphore (calculé en PO<sup>4</sup>H³) est plus considérable puisqu'elle s'élève à plus de la moitié de celui que contient l'organe; elle est moindre cependant que dans le cas des feuilles de 1911. Il ne semble pas, dans l'exemple actuel, exister de différences très sensibles entre les quantités de phosphore éliminées suivant l'âge de la feuille. On remarquera néanmoins que la quantité du phosphore exosmosé, au bout du premier mois, décroît de façon très régulière avec l'âge de la feuille: 90,37 pour 100, c'est-à dire les  $\frac{9}{10}$  de la quantité totale exosmosée, ont passé dans l'eau chez les feuilles les plus jeunes, alors que 68,83 pour 100 seulement passaient dans l'eau dans le cas des feuilles les plus âgées. Ces chiffres montrent que la nature des composés phosphorés varie suivant l'âge de la euille: le phosphore, à l'état de composés minéraux, étant prédominant chez les feuilles jeunes.

La potasse est toujours la substance qui s'élimine en plus forte proportion, puisque la presque totalité de cette base chez les feuilles les plus jeunes, et les <sup>87</sup>/<sub>100</sub> chez les feuilles les plus âgées sont sortis de l'organe au bout de 6 mois d'immersion. De même que dans le cas du phosphore, la quantité d'alcali oxosmosé au bout du premier mois, pour 100 de la quantité totale, va sans cesse en diminuant : comme si, avec les progrès de l'âge de l'organe, les phénomènes de diffusion devenaient plus lents, ou

comme s'il se produisait quelque changement dans la nature même des sels de potassium qui font partie des tissus; tel sel moins soluble, ou peut-être insoluble, prenant naissance chez les feuilles plus âgées.

En résumé, à l'aide des chiffres dont je viens de discuter la valeur, on peut interpréter d'une façon satisfaisante le jeu des réactions multiples qui se passent, suivant l'âge de l'organe, pendant l'hydrolyse des différentes combinaisons qu'on rencontre dans les tissus de la feuille.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — Les spirilles de la fièvre récurrente sont-ils virulents aux phases successives de leur évolution chez le pou? Démonstration de leur virulence à un stade invisible. Note de MM. Charles Nicolle et Georges Blanc, présentée par M. E. Roux.

Le pou est l'agent de transmission de la fièvre récurrente. Les spirilles, ingérés par lui lors du repas infectant, subissent dans son organisme des altérations si rapides qu'après quelques heures on ne décèle plus leur présence à l'ultramicroscope. Cette disparition n'est qu'apparente, car, après une huitaine de jours, on les voit reparaître sous la forme d'individus très fins et très mobiles, qui bientôt atteignent les dimensions des spirilles du sang. Quelques jours plus tard, ils disparaissent de nouveau et leur disparition cette fois est définitive.

Ces divers points ont été établis par les travaux antérieurs de l'Institut Pasteur de Tunis ('). Il nous a paru intéressant de pousser plus loin l'étude de ces phénomènes et de rechercher en premier lieu si le microbe n'est pas virulent déjà au stade invisible qui précède, chez le pou, la réapparition des spirilles. Il l'est. Ce premier point acquis, nous avons étendu le problème dans le but de fixer et de mettre en parallèle les époques auxquelles sont présents les spirilles et celles où l'on constate la virulence de l'insecte transmetteur.

Nos expériences ont été pratiquées avec la même technique que celles de 1912. Les poux (poux du corps), contaminés par un ou deux repas sur des singes infectés, étaient nourris ensuite deux fois par jour sur l'homme et conservés dans l'intervalle en chambre humide à 30°. La présence des spirilles était recherchée par examen des poux à l'ultramicroscope, la virulence par l'inoculation, après broyage, de 20 poux chaque fois dans la cavité péritonéale de singes (bonnet chinois, sauf une exception désignée plus bas).

<sup>(1)</sup> En particulier: Comptes rendus, 10 juillet 1912, p. 1636, et 26 août 1912, p. 481; Annales de l'Institut Pasteur, 1913, p. 204.

Nous avons réalisé quatre séries d'expériences.

Serie I. — Les examens et inoculations des poux ont été pratiqués les 3°, 4°, 5° et 12° jours après le repas infectant. Nous avons constaté:

Aux 3e et 4e jours : absence de spirilles, non virulence des poux.

Le 5° jour : absence de spirilles, virulence des poux (le singe inoculé s'infecte après 7 jours).

Le 12e jour : présence de spirilles, non virulence des poux.

Serie II. - Examens et inoculations les 2e, 4e, 6e, 8e et 12e jours :

Aux 2e et 4e jours : absence des spirilles, non virulence des poux.

Le 6e jour : absence de spirilles, virulence des poux (le singe s'infecte après 6 jours).

Le 8° jour : absence de spirilles, non virulence. Le 12° jour : *présence de spirilles, non virulence*.

Serie III. - Examens et inoculations les 6e et 12e jours :

Le 6e jour : absence de spirilles, virulence des poux (infection d'un magot après 7 jours).

Le 12e jour : présence de spirilles, non virulence des poux.

Série IV. — Examens et inoculations les 8e, 10e et 12e jours :

Le 8e jour : absence de spirilles, non virulence des poux.

Les 10e et 12e jours : présence de spirilles, non virulence des poux.

Les singes non infectés des séries I et II ont été ultérieurement éprouvés par l'inoculation de sang virulent; ils ont contracté la spirillose. L'inoculation ineffective des poux ne leur avait donc pas conféré non plus l'immunité.

Déjà, dans une expérience inédite de 1912, un bonnet chinois, inoculé avec un pou spirillaire de 12 jours, n'avait contracté ni infection, ni immunité.

Les résultats positifs de nos expériences prouvent la virulence du pou à la période qui précède immédiatement la réapparition des spirilles, c'està-dire à un stade invisible de l'évolution de ceux-ci.

Est-il possible de tirer une conclusion aussi ferme de nos expériences négatives et de considérer, comme le faisceau de leurs résultats identiques semble bien l'autoriser, qu'avant la période préspirillaire, en fait avant le 5° jour, le pou n'est pas virulent et qu'il ne l'est plus dès que les spirilles ont atteint leur complet développement? Nous ne croyons pas qu'on puisse

le conclure avec rigueur, car notre réactif expérimental, le singe, n'a pas la sensibilité qu'aurait le réactif humain, seul valable dans de semblables études. Il nous suffira, pour justifier cette prudence, de rappeler deux expériences de 1912 dans lesquelles, chaque fois, deux poux spirillaires du 9<sup>e</sup> jour se sont montrés infectieux pour l'homme. L'époque d'apparition des spirilles chez le pou peut, sans doute, offrir aussi quelques irrégularités. Sur 100 poux, examinés le 6<sup>e</sup> jour du repas infectant, nous en avons trouvé un qui présentait déjà des spirilles.

Sous ces réserves, nous résumerons nos résultats dans le Tableau suivant :

1<sup>er</sup> au 4<sup>e</sup> jour du repas infectant (réactif singe) : ni spirilles visibles, ni virulence.

5e, 6e jours (réactif singe): spirilles encore invisibles, virulence.

7º au 9º jour (réactif homme) : spirilles fins, virulence.

10° jour et suivant (réactif singe): spirilles adultes, non virulence. Nous rappelons que, passé le 19° jour, il n'est plus rencontré de spirilles chez le pou.

Les spirilles sont donc virulents, surtout à la phase qui précède leur réapparition et aux premiers temps de celle-ci.

Les poux, utilisés dans ces nouvelles expériences, ont été nourris exclusivement sur un homme, qui a subi de ce fait et sans inconvénient 9000 piqures par pou contaminé; il en avait déjà subi 6500 pareilles en 1912, soit un total de 15500 piqures ineffectives, alors qu'un seul de ces poux, pris au 5°-9° jour, écrasé sur sa peau excoriée ou mis en contact avec sa conjonctive, eût suffi pour assurer son infection.

Ce qui prouve une fois de plus le mécanisme de transmission de la fièvre récurrente, tel que l'on établit les recherches précédentes de l'Institut Pasteur de Tunis.

PHYSIOLOGIE. — Modifications du chimisme cérébral dans l'anaphylaxie. Note de MM. J.-E. Abelous et C. Soula, présentée par M. Charles Richet.

L'injection à des lapins d'une dose non mortelle d'urohypotensine détermine dans l'encéphale des modifications du métabolisme qui sont peut-être de nature à éclairer le mécanisme de la sensibilité anaphylactique.

Nous avons injecté de l'urohypotensine (0<sup>s</sup>,02 par kilo) à une série de lapins de même poids et tous les cinq jours nous avons sacrifié un de ces animaux.

L'analyse de l'encéphale a porté:

```
1º Sur la teneur en azote total,
2º " en azote des polypeptides,
3º " en azote amine,
4º " en phosphore total,
5º " en lipoïdes,
6º " en azote lipoïdique,
7º " en phosphore lipoïdique.
```

D'autre part, le sérum des animaux a été examiné au point de vue de son action protéolytique sur la substance cérébrale au moyen de la réaction d'Abderhalden.

Nous avons pu établir ainsi:

1º Le coefficient de protéolyse (rapport de l'azote des polypeptides à l'azote total).

2º Le coefficient d'aminogénèse (rapport de l'azote aminé à l'azote total).

3° Le coefficient nucléoprotéique (rapport du phosphore protéique fixe à l'azote protéique fixe; l'azote protéique fixe étant la différence entre l'azote total et la somme de l'azote aminé, de l'azote des polypeptides et de l'azote lipoïdique; le phosphore protéique fixe étant la différence entre le phosphore total et le phosphore lipoïdique). Ce coefficient traduit, dans une certaine mesure, la richesse en nucléoprotéides et par suite en éléments cellulaires.

4° Le rapport de la somme azote lipoïde plus phosphore lipoïdique à la somme azote plus phosphore protéique.

5º Le rapport du phosphore lipoidique à l'azote lipoidique.

Les Tableaux numériques ci-après reproduisent les résultats obtenus:

	Jours.						
	5°•	10°.	15°.	20°.	25°.	35°.	
Azote total	1834	1876	1806	1820	1792	1750	
Azote protéique	1232	1260	1169	1138	1260	1232	
Azote lipoïdique	308	3o8	315	28 <b>0</b>	252	<b>438</b>	
Azote des polypeptides	294	308	322	- 392	280	280 (1)	
Azote aminé	151	īŻΙ	176	199	168	129	
Phosphore total	345	405	365	392	401	384	
Phosphore protéique	127	174	147	144	. 144	138	
Phosphore lipoïdique	218	231	218	249	257	246	
Poids des lipoïdes	11500	14000	15300	15300	1400ô	14100	
•		-					

<sup>(1)</sup> Les résultats sont exprimés en milligrammes pour 1005 de tissu frais.

## Coefficients.

• .	Jours.						
	5°.	10∘.	15°.	20⁴,	25°.	35.	
Coefficient de protéolyse	pour 100. 16	pour 100. 16,4	pour 109. 17,7	pogr 100. 2 I , 9	pour 100. 15,5	pour 100. 16	
Coefficient d'aminogénèse	8,2	9,6	9,7	10,8	9,3	$_{7}, _{3}$	
Coefficient nucléo-protéique	10,3	12,2	12,5	12,6	11.4	11,2	
Rapport Az + Ph lipordiques Az + Ph proteiques	38,7	37,5	41	41,2	36	35,3	
Rapport Ph lipoïdique	70,7	74	69	89	102	103	

## Réaction d'Abderhalden.

$\mathbf{A}\mathbf{u}$	5°	jou	r	0
				+
	15e	n		++++
	20e	»		$+++++(^{1})$
	$25^{\rm e}$	n		+++
	$35^{\rm e}$	))		o

De l'examen de ces chiffres et des résultats donnés par la réaction d'Abderhalden, on peut tirer les conclusions suivantes :

- 1º Le métabolisme cérébral est modifié à la suite d'une injection d'urohypotensine à dose non mortelle;
- 2º Ces modifications vont croissant jusqu'au 20º jour; à partir de cette date, elles diminuent et, au 35º jour, les coefficients redeviennent à peu près normaux;
- 3° Ces modifications consistent dans une exagération de la protéolyse que traduisent à la fois l'accroissement des coefficients de protéolyse et d'aminogénèse et la réaction d'Abderhalden;
- 4º Parallèlement, on constate une augmentation du poids des lipoïdes, qui atteint son maximum du 15° au 20° jour; cette augmentation de la teneur en lipoïdes ne s'accompagne pas d'une augmentation de l'azote et du phosphore lipoïdiques; elle est donc due à un enrichissement de l'encéphale en lipoïdes sans azote ni phosphore. Nous avons constaté que la teneur en cholestérine était notablement abaissée à ce moment; il s'agit donc probablement d'une augmentation des acides gras et des savons, étant donnée l'absence de glycérides dans le cerveau;
  - 5° En même temps, on observe une modification du coefficient nucléo-

<sup>(1)</sup> Le nombre de croix indique l'intensité de la réaction.

protéique qui va croissant à partir du 5° jour, pour atteindre son maximum au 20° jour; diminuant ensuite, pour revenir à la normale. Cette augmentation peut s'expliquer soit par une néoformation cellulaire, soit par les effets mêmes de la protéolyse et de la lipolyse. Seules, des observations histologiques pourront permettre de se prononcer.

En résumé, ces modifications du chimisme cérébral traduisent l'atteinte grave portée à la substance nerveuse par l'injection d'antigène et contrastant avec le bon état de santé apparent des animaux. Nous pensons que c'est dans les produits de ce métabolisme troublé qu'il faut chercher l'origine de cette toxogénine, dont les travaux de M. Ch. Richet ont démontré l'existence et dont la combinaison avec l'antigène produit l'apotoxine, agent du choc anaphylactique.

MICROBIOLOGIE. — Sur la vitalité des cultures de gonocoques. Note de MM. Auguste Lumière et Jean Chevrotier, présentée par M. E. Roux.

On lit dans tous les Traités de bactériologie que les cultures de gonocoques meurent en 15 jours ou 3 semaines, que les ensemencements en série sont rapidement négatifs et que leur virulence est très éphémère.

Indépendamment de la possibilité que nous avons démontrée antérieurement de conserver pendant de longs mois la vitalité des cultures en les maintenant à la glacière, au-dessous de o°, nous avons recherché dans quelles conditions ces cultures pourraient être conservées à l'étuve.

Sans aucune précaution spéciale et malgré l'emploi de notre milieu éminemment favorable au développement des gonocoques, les cultures meurent en 27 ou 28 jours à 37°, mais les ensemencements successifs sont positifs sur ce milieu lorsqu'ils sont effectués à des intervalles plus rapprochés.

Quand les cultures sont faites, non dans des tubes à essai, mais en grandes masses dans des fioles d'Erlenmayer, la vitalité peut être conservée pendant plus longtemps. Supposant que cette différence pouvait être due à l'influence de l'air, nous avons étudié le sort des cultures dans le vide ou isolées par une couche d'huile de vaseline; dans ces conditions, bien que la végétation soit un peu moins rapide, la vitalité semble se conserver fort longtemps. Après 4 mois d'étuve, ces cultures dans le vide donnent à coup sûr des ensemencements positifs sur notre milieu.

Poussant l'analyse du phénomène plus loin, nous avons soumis des cultures à l'action d'un courant d'air et d'un courant d'oxygène aseptique violent; le microorganisme ayant conservé dans ces conditions toute sa vitalité, ce n'est donc pas l'action directe de l'oxygène sur le diplocoque qui peut le tuer seule.

En introduisant dans un milieu de culture neuf une proportion notable d'exotoxine provenant de cultures antérieures filtrées, on peut constater qu'on ralentit le développement des cultures d'autant plus que la proportion d'exotoxine employée est plus grande.

Il semble résulter de ces expériences que la substance nocive qui rend rapidement les cultures stériles est constituée par un produit d'oxydation des exotoxines sécrétées par le microbe.

Lorsqu'on voudra conserver longtemps des souches de gonocoques, il y aura lieu par conséquent de se mettre à l'abri de l'air en cultivant sous huile de vaseline ou dans le vide.

ZOOLOGIE. — Sur les Poissons abyssaux appartenant à la famille des Eurypharyngidés. Note de M. Louis Roule, présentée par S. A. S. le Prince de Monaco.

Cette famille est une des plus remarquables, et des plus extraordinaires qui soit, parmi celles des Poissons des grandes profondeurs marines. L'un de ses caractères prédominants porte sur les dimensions démesurées des mâchoires et de la bouche, qui contrastent avec l'exiguïté et la gracilité du tronc. Elle constitue, avec une famille peu différente, celle des Saccopharyngidés, également abyssale, l'ordre des Lyomères. Sa classification la plus récente, donnée par M. Tate Regan (1912), lui reconnaît trois genres: Eurypharynx L. Vaillant, créé en 1882 d'après des individus recueillis par l'expédition du Travailleur; Gastrostomus Gill et Ryder, créé en 1883 d'après les dragages de l'Albatross; Macropharynx Brauer, créé en 1902 d'après ceux de la Valdivia. Chacun de ces genres, au moment de sa création, ne contenait qu'une seule espèce.

Les descriptions données par les auteurs précités ne sont pas complètes. Il a fallu attendre une époque récente (1911), et les descriptions détaillées faites par M. Zugmayer, d'après des individus en bon état, que S. A. S. le Prince de Monaco avait obtenus dans ses croisières de 1905 et surtout de 1910, pour connaître exactement les caractères typiques de ces formes

étonnantes. L'un des résultats les plus intéressants, parmi ceux que signale M. Zugmayer, porte sur l'identité de *Macropharynx* et de *Gastrostomus*. Le premier de ces genres doit disparaître et se confondre en synonymie avec le second.

J'ai eu la pensée d'examiner à nouveau, en m'aidant des excellentes descriptions de Gastrostomus données par M. Zugmayer, les exemplaires d'Eurypharynæ dragués par le Travailleur et le Talisman, et déposés dans les collections du Muséum d'Histoire naturelle. J'ai comparé caractère par caractère, et je me suis aperçu de l'entière identité de ces deux genres. Les canines de la symphyse mandihulaire font défaut, soit qu'elles manquent vraiment, soit qu'elles tombent avec facilité. Les organes de la ligne latérale montrent, dans les deux cas, des groupes de tubules. L'extrémité postérieure du tronc porte un organe caudal conformé de même. Les rapports de dimensions des diverses parties du corps sont semblables. En somme, les caractères cités par M. Zugmayer comme s'appliquant à l'espèce qu'il désigne, après Gill (1883), par le nom de Gastrostomus Bairdi Gill, s'appliquent aux exemplaires décrits en 1882 et 1888 sous le nom d'Eurypharynæ pelecanoides L. Vaillant.

La conclusion en est donc que la famille abyssale des Eurypharyngidés n'est représentée, dans l'état présent de la Science, que par un seul genre, auquel la loi de priorité fait accorder le nom d'Eurypharynx. Ce genre peut descendre à des profondeurs considérables. Les exemplaires du Travailleur et du Talisman ont été pris entre 1050<sup>m</sup> et 2300<sup>m</sup>, ceux de l'Albatross entre 700<sup>m</sup> et 2640<sup>m</sup>, celui de la Valdivia à 3500<sup>m</sup>, ceux du Prince de Monaco entre 5100<sup>m</sup> et 0<sup>m</sup> selon les oscillations des mouvements de montée et de descente (¹).

Ce genre unique paraît contenir plusieurs espèces. La première en date, et, semblet-il, la plus répandue, est celle que les auteurs précités ont décrite sous plusieurs noms; elle habite l'Atlantique septentrional, depuis les régions tropicales jusqu'aux régions arctiques, où l'Albatross l'a recueillie à l'entrée du détroit de Davis. Une deuxième espèce, Eurypharynx (Gastrostomus) pacificus Bean (1904), a été draguée dans l'Océan Pacifique, entre 3 600<sup>m</sup> et 5 400<sup>m</sup> de profondeur, auprès des îles Midway et Guam. Enfin, la croisière du Prince de Monaco dans l'année 1901 a ramené de 1500<sup>m</sup> de profondeur, à la station 1236, au sud-ouest de Madère, un individuen excellent état de conservation, que ses particularités autorisent à considérer comme se rapportant à une forme nouvelle.

Cette forme se distingue de l'E. pelecanoides par : sa ligne latérale interrompue peu après le niveau de l'anus, et ne s'étendant pas sur le reste du tronc; son museau taillé carrément en avant des yeux; son tronc plus étroit et plus fin; ses dents plus petites, et semblables à des grains minuscules; enfin la couleur claire, et presque

<sup>(1)</sup> S. A. S. Albert, Prince de Monaco, Comptes rendus, séance du 25 mai 1914.

blanche, du tronc entier et d'une partie de la tête, alors qu'E. pelecanoides est complètement noir, ou brun foncé. Je donne à cette espèce le nom d'E. Richardi, en la dédiant à M. le D<sup>r</sup> J. Richard, directeur du Musée océanographique de Monaco.

Il importe cependant de faire ici une réserve, puisque l'espèce est créée d'après un seul exemplaire. Les particularités offertes par ce dernier suffisent, il est vrai, pour motiver cette création en tant que nomenclature zoologique, mais on peut se demander quelle est sa signification biologique réelle. Les caractères distinctifs basés sur la couleur, les dents, les proportions, la forme du museau, sont de ceux qui, ailleurs, séparent habituellement les espèces. Toutefois, la particularité de la ligne latérale a une valeur plus grande et d'ordre générique. D'autre part, l'allure de cet individu unique ne s'écarte pas de celle que présente l'espèce habituelle. Aussi peuton se demander si ces différences, malgré leur importance ou même à cause d'elles, ne seraient pas individuelles et variables.

L'étude de la faune des grandes profondeurs marines, en ce qui concerne les poissons, paraît relever, par certains côtés, de la tératologie, confirmant ainsi certaines vues de M. J. Lœb au sujet de ces êtres. On constate parfois des concordances remarquables entre plusieurs de ses particularités, et quelques dispositions tératologiques présentées accidentellement par des espèces littorales ou des espèces d'eau douce. Un tel parallélisme méritera d'être examiné ultérieurement dans sa direction comme dans ses résultats.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Peut-on étendre la thermorégénération aux diverses diastases de la levure? Note de MM. Gabriel Bertrand et M. Rosen-blatt, présentée par M. E. Roux.

Quand on examine une macération aqueuse de levure sèche, on n'y trouve pas seulement de la sucrase, mais encore d'autres substances analogues, parmi lesquelles la maltase et la catalase sont les plus abondantes et les plus faciles à doser.

Peut-on, comme cela a lieu si nettement avec la sucrase, lorsqu'on se place dans les conditions que nous avons indiquées (¹), faire réapparaître les propriétés de la maltase et de la catalase, préalablement abolies par une coagulation à +80°, en portant le coagulum et le liquide à une température supérieure, voire même à l'ébullition? C'est ce que nous avons recherché.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 158, 1914, p. 1455 et 1608.

Nous avons pris de la levure basse de brasserie, légèrement autolysée par une dessiccation lente de 24 à 48 heures dans une chambre thermostat à  $+35^{\circ}$ . La levure ainsi préparée a été réduite en poudre, broyée avec 10 parties d'eau et le tout mis à macérer pendant 2 heures, à  $+35^{\circ}$ , en agitant plusieurs fois. Par centrifugation et filtration, nous avons obtenu un liquide riche en diastases diverses et permettant de reproduire, avec une très grande netteté, le phénomène de thermorégénération de la sucrase. C'est avec ce liquide, préparé chaque fois au moment d'en faire usage, que nous avons effectué les expériences que nous allons décrire.

Expériences sur la maltase. — La macération de levure a été répartie, par portion de 10<sup>cm³</sup>, dans des tubes à essais; on a plongé chacun de ceux-ci dans un bain maintenu à 2º au-dessus de la température à laquelle on voulait porter la macération et, lorsque ce dernier résultat a été atteint, on a continué le chauffage pendant une minute avant de retirer le tube et de le refroidir dans un courant d'eau. Puis on a filtré et l'on a ajouté 5<sup>cm³</sup> du liquide à 20<sup>s</sup> d'eau, 1<sup>s</sup> de maltose et o<sup>cm³</sup>, 5 de toluène, contenus dans un matras en verre résistant. Après 17 heures de contact à la température de +17°-18°, on a dosé le pouvoir réducteur sur 2<sup>cm³</sup> de liquide aqueux, la quantité de maltose hydrolysé se calculant d'après l'augmentation de cuivre précipité qui résulte de la transformation du disaccharide en glucose. On a trouvé, dans une première expérience :

			Guivre précipité par 2 <sup>cm3</sup> de liq. aq	Maltose hydrolysé.
Avec la soluti	ion de malto	ose seul	o,077	
En présence d	le macératio	on non chauffée	o,134	96 pour 100
»	<b>»</b>	chauffée à +60°	0,0765	
<b>»</b>	n	» à +70°	o,o77	
>>	»	» à +80°	o,o <del>7</del> 85	,
>>	»	» à +90°	0,077	
»	»	portée à l'ébullition	0,0775	

Dans une seconde expérience, où la macération a été maintenue une demi-minute au lieu d'une minute aux températures choisies et où l'on a fait réagir les mélanges à +28° au lieu de +17°-18°, on a trouvé, les autres conditions de volumes, de poids et de durée restant les mêmes:

,				Cuivre précipité.	Maltose hydrolysé.
				o,077 o,135	97,5 pour 100
»	))		à +70°	0,077	577 F
n	»		à +75°	0,077	
»	))	<b>»</b>	à -1-80°	0,077	
»	<b>»</b>	))	à +85°	0,077	

C'est-à-dire qu'il n'y a pas eu de quantité appréciable de maltose hydrolysé en présence de macération portée aux températures comprises entre + 70° et + 100°.

Expériences sur la catalase. — Dans ces expériences, on a fait réagir o<sup>cm</sup>, 5 de macération, chauffée ou non, sur 100<sup>cm</sup> d'eau oxygénée à 3 pour 1000, obtenue en diluant du perhydrol dans l'eau redistillée dans le vide. La réaction a été abandonnée à la température du laboratoire à + 21° et le titrage de l'eau oxygénée restante (H<sup>2</sup>O<sup>2</sup>) a été fait au permanganate sur 10<sup>cm</sup> après 4 heures de contact. Voici les chiffres trouvés:

	-	•		H <sup>2</sup> O <sup>2</sup> restante dans 10 <sup>cm<sup>3</sup></sup> .		H <sup>2</sup> O <sup>2</sup> mposée.
			ule	o,0294 o,138	53 p	<b>ou</b> r 100
· »	»	chauffé	e à +5o°	0,170	42	»
»	»	n	à +60°	0,248	15	»
n	»	))	à +70°	0,294		
D	»	<b>»</b>	à +80°	0,295		
<b>»</b>	»	n	à +85°	0,294		
<b>»</b>	<b>»</b>	n	à +90°	0,294		
n	))	))	à + 100°	0,294		

De sorte qu'il n'y a plus eu de décomposition de l'eau oxygénée en présence de la macération de levure lorsque celle-ci avait été chauffée entre 70° et 100°.

On peut donc dire que, en résumé, ni la maltase, ni la catalase contenues dans la macération aqueuse de levure ne donnent lieu, comme la sucrase, au phénomène de la thermorégénération. Une telle différence étonne moins, au premier abord, pour la catalase, dont l'action et, sans doute, la constitution chimique sont très éloignées de celles de la sucrase; mais elle surprend davantage pour la maltase. Faut-il admettre entre les deux dias-

tases saccharidolytiques moins d'analogies qu'on pouvait d'abord le supposer, ou bien existe-t-il dans les expériences que nous avons décrites une particularité susceptible d'expliquer pourquoi le phénomène de la thermorégénération s'est produit seulement avec la sucrase? Ce sont là des questions auxquelles nous espérons pouvoir répondre très prochainement.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Sur l'influence des rayons ultraviolets sur la coloration des poils des lapins et des cobayes. Note de M. S. Sécenov, présentée par M. A. Dastre.

D'après les recherches de Hammer (1891), Veiel (1887), Widmark (1889) et Finsen, on sait qu'on peut provoquer l'érythrose et la mélanose de la peau humaine par les rayons ultraviolets. Imbert et Marquès (') ont constaté des changements de coloration de la barbe par les rayons X et V. Moycho (2) a dernièrement vu apparaître un pigment brunâtre dans la peau des lapins exposés aux rayons ultraviolets.

Nous avons étudié les questions suivantes:

1º Les poils blancs de lapin et de cobaye peuvent-ils se colorer sous l'influence de rayons ultraviolets? Peut-on, par conséquent, provoquer chez les mammifères des changements de coloration, comme cela a été fait chez les crustacés, les poissons, les salamandres et les seiches?

2º Peut-on provoquer des effets semblables par les rayons ultraviolets ou

par la chaleur sur les poils détachés des animaux?

Dans nos expériences nous nous sommes servi d'une lampe en quartz à mercure du système Westinghouse-Cooper-Hewitt, fonctionnant sous 110 volts.

Expériences sur les cobayes. — Des cobayes, dont les poils blancs dominaient, ont été exposés à la distance de 9<sup>cm</sup>-10<sup>cm</sup> de la lampe, 5 heures par jour. Au bout de 35 à 40 heures, l'effet commence à être visible. Les poils blancs deviennent jaunâtres.

Expériences sur les lapins albinos. — Deux jeunes lapins albinos du même âge, mâle et femelle, ont été exposés aux rayons ultraviolets 5 à 6 heures

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 143, 1906.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, t. 156, 1913.

par jour. La coloration des poils apparaît après 80 heures environ et elle est très nette au bout de 100 heures d'exposition. Les poils deviennent premièrement jaunâtres, puis rouge jaunâtre. La température était, à 15<sup>cm</sup>, 45° et les poils exposés (distance de la lampe 6<sup>cm</sup> à 7<sup>cm</sup>) étaient à la température de 18°. Dans la pièce, la température était assez basse, de 0° à 4°. Nous avons remarqué qu'il n'y a que les parties des poils, qui étaient directement exposées à la lumière, qui se sont colorées. Comparés aux poils des lapines témoins, ceux des animaux exposés aux rayons ultraviolets étaient plus longs. Les animaux irradiés ne perdent pas leurs poils; leur mue se fait régulièrement.

Influence de la température. — Les poils blancs de lapin, détachés de l'animal, ont été exposés plusieurs mois à la température de 40° sans qu'il fût observé aucun changement de coloration. De même, exposés à 100° pendant i heure et demie, les poils blancs ne présentaient aucun changement. Ce n'est qu'à la température de 150° et après i heure et demie qu'apparaît le jaunissement des poils.

Influence des rayons ultraviolets sur les poils détachés des animaux. — Les poils blancs de lapin, détachés de l'animal, ont été exposés à 6<sup>cm</sup>-7<sup>cm</sup> de la lampe, 5 à 6 heures par jour. Les poils jaunissent beaucoup moins vite que sur l'animal. Ils commencent à peine à jaunir au bout de 100 heures d'exposition. De plus, cette coloration ressemble plus à celle obtenue par la haute température qu'à celle obtenue par l'action des rayons ultraviolets sur les lapins.

Conclusions. — 1. Les poils blancs de lapin et cobaye peuvent expérimentalement devenir jaunâtres et rougeâtres, sous l'influence des rayons ultraviolets. Nous estimons que le rouge et le jaune, ainsi que nous l'avons exposé ailleurs (¹), précèdent comme propigments la formation de mélanines. Aussi est-il possible qu'une action prolongée des rayons ultraviolets provoquera l'apparition du pigment noir.

2. La coloration des poils blancs chez les animaux (cobayes) qui possèdent déjà des poils noirs et jaunes sur leur corps se fait plus vite que chez les lapins qui sont complètement blancs et chez lesquels ce caractère est dominant.

<sup>(1)</sup> Licht, Farbe und die Pigmente (Vorträge und Aufsätze über Entwicklungsmechanik der Organismen, de W. Roux, t. XVIII), Leipzig-Berlin, 1913.

- 3. La chaleur peut également provoquer le jaunissement des poils, mais elle doit agir à une telle température qu'on n'a pas à en tenir compte au point de vue biologique.
- 4. Les poils détachés des animaux jaunissent également sous l'influence des rayons ultraviolets, mais moins vite que lorsqu'ils sont sur l'animal.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — Dosage des matières sucrées dans le foie. Note de M. H. Bierry et M<sup>me</sup> Z. Gruzewska, présentée par M. A. Dastre.

Le foie renferme du sucre libre et des substances hydrocarbonées de réserves. Il est indispensable, pour suivre dans cet organe les variations, au cours de la glycogénie, de ces différentes matières sucrées, de pouvoir en évaluer la teneur avec précision. Nous avons déjà donné une méthode rapide et exacte de dosage du glycogène (¹), nous indiquons aujourd'hui un procédé qui permet de doser en bloc les matières sucrées du foie : glycogène, sucre qui se trouve à l'état libre ou qui provient de l'hydrolyse des substances contenues dans le foie normal ou pathologique, substances qui ont été négligées jusqu'ici et sur lesquelles nous reviendrons.

Dosage. — Immédiatement après la mort de l'animal, on prélève le foie, qu'on pèse et qu'on passe au broyeur. De cette bouillie hépatique, obtenue le plus rapidement possible, on prélève 25s, qu'on soumet à un jet d'air liquide. L'action de l'air liquide est prolongée jusqu'à l'obtention d'une masse solide qui puisse être triturée dans un mortier placé dans un mélange réfrigérant. Le tissu congelé est pulvérisé de façon convenable, puis introduit dans un ballon avec 100cm3 HCl à 5 pour 100. Toute l'opération doit être faite sans perte de substance et l'on doit opérer dans des appareils plongés dans un mélange de glace pilée et de sel, de façon à maintenir la température aux environs de zéro. Le tissu hépatique congelé doit présenter, après passage au mortier, un aspect homogène. On porte le foie additionné de solution chlorhydrique (après 24 heures de contact) à l'autoclave à 120°, pendant 30 minutes. On neutralis e avec de la soude au tournesol et l'on élimine les substances protéiques par le nitrate mercurique qu'on ajoute peu à peu et en agitant jusqu'à cessation de précipité. La liqueur, neutralisée avec de la soude, est introduite dans un ballon jaugé et amenée avec les eaux de lavage à 300cm3. Le filtrat, entièrement transparent, est additionné de poudre de zinc, afin d'éliminer l'excès de mercure. On obtient ainsi une liqueur limpide et incolore, dans laquelle on dose le sucre par la méthode Mohr-Bertrand. On a ains i l'ensemble des matières sucrées renfermées dans le foie, qu'on exprime en glucose.

<sup>(1)</sup> H. Bierry et M<sup>me</sup> Z. Gruzewska, Nouvelle méthode de dosage du glycogène dans le foie (Comptes rendus, t. 155, 1912, p. 1559, et t. 156, 1913, p. 149.

Dans le cas où l'on voudrait opérer sur de petites quantités de substance hépatique, 10<sup>g</sup> par exemple, on ajouterait seulement 50<sup>cm²</sup> de liqueur chlorhydrique et l'on amènerait le tout, après l'addition du nitrate mercurique, à 120<sup>cm²</sup>.

Nous avons fait parallèlement, dans le foie de divers animaux (homéothermes normaux et hibernants en torpeur), un dosage de glycogène et un dosage de sucre total.

Dans chaque expérience sur les marmottes, on a opéré sur les foies provenant de deux animaux. Leur poids du corps variait entre 2<sup>kg</sup>, 800 et 3<sup>kg</sup>, 480 et les foies pesaient entre 60<sup>g</sup> et 90<sup>g</sup>.

Expériences.	Ânimal.	Foie en grammes employé pour l'expérience.	Glycogène exprimé en glucose et en pour 100 du poids du tissu frais.	pour	Sucre total exprimé en glucose et en pour 100 du tissu frais.
I	marmotte	g 10	$3^{\mathfrak{s}}_{,95}$	25 <sup>g</sup>	4,24
II	marmotte	10	4,20	25	4,15
ш	marmotte	25	2,22	25	2,70
IV	chien	25	5, 22	25	7,26
V	lapin	25	12,12	25	13,44
VI	lapin	10	1,74	10	2,34
VII	poulet	10	0,78	<b>25</b>	1,68

Observations. — I. Expérience faite au mois de janvier. — II. Expérience faite au mois de février. — IV. Poids de l'animal, 25kg; poids du foie, 650s. — V. Poids du lapin, 2kg, 250; poids du foie, 105s. — VI. Poids du lapin, 2kg, 500; poids du foie, 70s. — VII. Dans cette expérience, on a réuni plusieurs foies de poulet prélevés un moment après la mort.

On voit que chez les marmottes froides (température du corps de 10° à 12° C.), les chiffres qui se rapportent au sucre total et au glycogène sont presque identiques. Dans le foie, on ne trouve que du glycogène comme matière sucrée (expérience III). Déjà Raphaël Dubois (¹) avait constaté que, chez les marmottes en profonde torpeur, on ne trouve que très peu de sucre libre dans le foie, alors que le sucre libre se trouve dans ce même organe en assez grande abondance pendant le réveil ou la veille. Chez l'homotherme normal qu'on sacrifie rapidement et dont on prélève les organes immédiatement, on trouve toujours à côté de glycogène une quantité relativement faible de sucre qui doit être rapporté à la présence de

<sup>(1)</sup> RAPHAËL DUBOIS, Physiologie comparée de la marmotte, 1896, p. 92.

sucre libre ou à des réserves autres que le glycogène contenues dans le foie.

La présence de matières sucrées autres que le glycogène dans le foie est liée intimement à l'activité de cet organe.

GÉOLOGIE. — Les anciennes nappes alluviales et terrasses du Rhône et de l'Isère, près de Valence. Note de M. de Lamothe, présentée par M. Pierre Termier.

En utilisant des documents topographiques plus précis et plus nombreux que ceux qui avaient servi de base à ma Note du 14 mai 1906, j'ai pu déterminer avec une très grande précision les altitudes des nappes alluviales du Rhône et de l'Isère, et définir nettement leurs relations réciproques.

Il existe dans la région de Valence des témoins de 8 nappes du Rhône et de 6 nappes de l'Isère. Les premières sont parallèles au fleuve et peuvent, par suite, être définies par leurs altitudes au-dessus de l'Étiage conventionnel. Ces altitudes et la correspondance des nappes des deux cours d'eau sont données dans le Tableau ci-dessous :

Nappes du Rhône (1).	Nappes	correspondantes de l'Isère.
Nappe de 21-22	Nappe	de Romans.
» · 34- 35	D	d'Alixan.
» 59-60	»	de Foullouse-Léore.
» 104	»	des Méanes-Chatuzange.
» 140-150	'n	des Petits-Ailliers.
» 184	3)	des points 359 et 358.
» 242	<b>)</b> )	non reconnue.
Quartzites isolés du sommet de Crussol:		
305m	x	non reconnue.

La comparaison de ces résultats avec ceux que j'ai trouvés sur la côte algérienne conduit à admettre que les cinq nappes inférieures se sont formées sous l'influence d'une série d'oscillations, alternativement positives et négatives, de la ligne de rivage, identiques à celles constatées en

<sup>(1)</sup> L'étiage se trouvant, à Valence, à 3<sup>m</sup> environ au-dessous des cailloutis du lit majeur, les altitudes indiquées doivent être diminuées de cette quantité si l'on veut mesurer la valeur du creusement effectué entre une nappe quelconque et la nappe actuelle.

Algérie. Pendant les périodes positives, le fleuve a créé successivement ces cinq nappes qu'on peut par suite considérer comme des nappes principales. Pendant les périodes négatives, il les a creusées en donnant naissance à des terrasses principales dont la surface se trouve, en général, dans le plan de la nappe dont elles dérivent, et par des terrasses secondaires étagées sur les flancs des coupures. Les nappes supérieures ont eu probablement la même origine, mais il est actuellement impossible de le démontrer.

Isère. — Les anciennes nappes de l'Isère sont représentées près de l'embouchure par des cônes de déjection dont les pentes étaient beaucoup plus fortes que celles du Rhône, et qui ont par suite refoulé le fleuve contre sa rive droite.

La nappe de Romans occupait presque toute la largeur de la vallée du Rhône et s'étendait autrefois jusqu'aux abattoirs de Valence; elle se raccordait un peu en aval avec la nappe de 21<sup>m</sup>-22<sup>m</sup> du Rhône, représentée par les terrasses de Portes, de Suze et de Fontgrand.

Vers la fin du niveau de 34<sup>m</sup>-35<sup>m</sup>, et avant que le Rhône eût commencé à creuser la nappe alluviale correspondante, l'Isère, probablement captée par l'Herbasse, a abandonné la direction du Séminaire pour couler vers l'Ouest; elle a creusé son nouveau lit au nord des Bayanins et créé une nouvelle nappe (nappe de l'Ecancière-les Audouards) qui semble correspondre au niveau du Rhône de 34<sup>m</sup>-35<sup>m</sup>. Il existerait donc, dans la région de Romans, deux nappes de l'Isère contemporaines d'un même niveau du Rhône.

L'embouchure de l'Isère a subi, à diverses époques, des déplacements considérables dont l'amplitude totale atteint près de 30<sup>km</sup>; elle se trouvait probablement près de la Voulte à l'époque du niveau de 184<sup>m</sup>, et près de Mauves à l'époque du niveau de 21<sup>m</sup>-22<sup>m</sup>.

Rhône. — Pendant toute la période antérieure au niveau de 59<sup>m</sup>-60<sup>m</sup>, le Rhône a coulé à l'ouest de Crussol. En creusant son lit, après la formation de chacune des nappes principales, il a détruit la partie terminale des cônes de l'Isère jetés en travers de sa vallée, et donné naissance à de fausses terrasses, qui n'ont aucun rapport avec les terrasses principales; leur bord se trouve à une altitude qui est généralement très supérieure à celle du fleuve qui les a créées. C'est notamment le cas des terrasses dites de Conflans, de la ville de Valence, du Séminaire et de celles qui limitent le bord occidental des plateaux de Foullouse et de la Léore.

Les trois nappes inférieures du Rhône sont emboîtées. Toutes les nappes du Rhône et de l'Isère sont post-pliocènes. Le lehm se montre à tous les niveaux, sauf sur celui de 21<sup>m</sup>-22<sup>m</sup>.

PALÉONTOLOGIE. — Horizons fossilifères nouveaux dans le Muschelkalk supérieur des environs de Bourbonne-les-Bains. Note de M. G. Gardet.

Le tableau des assises constituant le Muschelkalk des environs de Bourbonne-les-Bains a été donné, en 1910, par feu l'abbé Doby, dans une Communication à l'Académie des Sciences (').

L'auteur signale à la base de l'assise supérieure du Muschelkalk supérieur une « zone à Pemphix (n° 1) composée de calcaire sableux à : Pemphix, Myophoria, Mytilus, Lima, Avicula, Hærnesia, Chemnitzia, Natica ».

« Outre ce banc fossilifère, ajoute-t-il, nous avons rencontré à divers niveaux, dans les calcaires du Muschelkalk, d'autres fossiles, mais en petit nombre, parmi lesquels Enerinus lilitformis dans la dolomie verdâtre couronnant le Muschelkalk moyen et plus haut Lima striata dans un calcaire blanc grisâtre subcristallin. C'est en vain que nous y avons cherché Ceratites nodosus, au-dessus de la zone à Pemphix et au sommet Ceratites semipartitus, mais nous y avons trouvé Nautilus Pecten, et çà et là, des nids de fossiles agglomérés au milieu de bancs qui en paraissaient dépourvus.»

Le même auteur, en octobre 1910, annonce avoir enfin découvert Ceratites nodosus dans la zone à Pemphix, ainsi qu'un nouvel horizon fossilifère, beaucoup plus bas, dans les calcaires en plaquettes recouvrant la dolomie verdâtre, au sommet du « Virglorien moyen » (2).

Tous ces fossiles n'ont été trouvés, jusqu'alors, qu'à l'état de moulages et d'empreintes plus ou moins nets, plus ou moins nombreux.

Or, nos récentes recherches, exclusivement cantonnées dans l'horizon supérieur du Muschelkalk et de la Lettenkohle, nous ont permis de découvrir d'importants horizons fossilifères et de recueillir, avec de nombreux cératites, quelques plantes fossiles, des bivalves et des gastéropodes munis de leur test et d'assez nombreux débris de vertébrés.

A 4km au nord-est de Bourbonne, les calcaires de Serqueux (assise nº 8

<sup>(1)</sup> A. Doby, Un horizon fossilifère dans le Muschelkalk de Bourbonne-les-Bains (Comptes rendus, 6 juin 1910).

<sup>(2)</sup> A. Doby, Communication orale du 13 octobre 1910 (Bull. de la Soc. des Sc. nat. de la Haute-Marne, 1910, p. 131 à 133).

de l'abbé Doby) nous ont fourni, ainsi qu'à M. Sonet, agent voyer à Bourbonne, de très nombreux fossiles admirablement conservés, parmi lesquels :

Ceratites nodosus Sch	plus de 200 empreintes.
Ceratites, sp.?	»
Nautilus, sp?	rares fragments.
Chemnitzia scabata d'Orb	rare.
Chemnitzia obsoleta Ziet	»
Myophoria vulgaris Bronn	»
Myophoria, sp., voisine de M. elegans	abondante et fort belle.
Pleuromya elongata Schl	assez rare.
Pecten lævigatus Schl	rare.
Hærnesia socialis Schl	»
Dent de Nothosaurus sp.?	une dent.

La zone fossilifère affleure le sol cultivé et constitue une véritable lumachelle, d'où ont été extraits, en 1912, au minimum 30<sup>m³</sup> de pierres uniquement formées de moulages (base) ou de fragments de valves de Mollusques (sommet).

A Larivière, 10<sup>km</sup> au nord de Bourbonne, la coupe ci-dessous de la base de la Lettenkohle et du dernier terme calcaire du Muschelkalk supérieur peut être relevée à la carrière communale dite du *Fort-Ferré*:

### b. Découvert, 2m, 30 à 3m, 40 (Lettenkohle).

	or December, 3, 30 a 5,40 (Lettenkome).	
11.	Sol cultivé et éboulis des pentes (argiles, dolomies, grès keupériens)	
10.	Dolomie compacte bouleversée : ossements, dents, écailles de	o <sup>m</sup> ,40
•	poissons	om, o5 à om, 10
9.	Dolomie en plaquettes : bivalves	0 <sup>m</sup> , 20
8.	Argile grise : dents, écailles de poissons; traces charbonneuses.	1 <sup>m</sup> , 40 à 1 <sup>m</sup> , 90
7.	Brèche à ossements nombreux : dents et écailles (bone-bed sup-	, , , , , , ,
	porté par un petit banc de dolomie)	om, o8 à om, 20
6.	Dolomie remaniée et argile grise schisteuse	om, 50
	a. Exploitation de 4 <sup>m</sup> à 5 <sup>m</sup> (Muschelkalk supérieur)	
5.	Calcaire très compact à vacuoles et stylolithes : Cératites, Myo-	
	phoria, Chemnitzia	1 <sup>m</sup> à 1 <sup>m</sup> ,90
4.	Calcaire compact en bancs réguliers : Cératites, moulages divers.	1 <sup>m</sup> à 1 <sup>m</sup> , 70
3.	Couche marneuse	om, o5 à om, 10
2.	Lumachelle à Myophoria, Pleuromya, Chemnitzia	o <sup>m</sup> ,40
1.	Calcaire compact: moulages et empreintes	ıḿà. ?
	a dolomie de la Lettenkohle est littéralement pétrie de den	

La dolomie de la Lettenkohle est littéralement pétrie de dents et d'écailles

C. R., 1914, 1° Semestre. (T. 158, N° 2.4)

236

ténues, mêlées à de rares ossements de Sauriens; les plaquettes dolomitiques sont criblées de moulages de bivalves: Estheria minuta Alb. et une Myophorie indéterminable; quant à la brèche à ossements, elle frappe et par sa couleur brune tranchante et par l'abondance des écailles, dents de poissons qu'elle contient, s'y reconnaissent Gyrolepis Alberti Plien; Acrodus minimus Ag.; Hybodus; Sagodon; Saurichthys, et probablement Termatosaurys.

Le calcaire à vacuoles a fourni le premier Ceratites de l'étage bourbonnais (septembre 1910); mais la zone fossilifère sous-jacente retient l'attention, tant est considérable l'accumulation des moulages. Nous avons de cette zone Pleuromya elongata Schl., avec le test et de nombreux moulages

de Myophoria, Cardita, Pleuromya, Chemnitzia, etc.

Mont-les-Lamarche (Vosges), 8<sup>km</sup> au nord-est de Bourbonne, donne une flore fossile intéressante. Nous avons recueilli dans la carrière située à la sortie Est du village: Equisetum arenaceum Br.; diaphragme d'Eq. arenaceum Br.; cône de fructification et bois de Conifères incomplets. De rares bivalves et gastéropodes sont associés à des ossements indéterminables, et Spongillopsis triadica Fluhe couvre de ses traces sinueuses la surface du second banc exploité.

Enfin, les talus de la route d'Arnoncourt à Serqueux permettent d'étudier les dolomies compactes ou en plaquettes de la Lettenkohle; comme celles de Larivière, elles sont riches en moulages de bivalves [Estheria minuta Alb. (?)], dents et écailles de poissons : Gyrolepis Alberti Plien,

Acrodus, etc.

Les notes qui précèdent nous permettent de formuler les conclusions suivantes:

- 1. Le Muschelkalk supérieur des environs de Bourbonne semble, de tout l'étage, le plus fossilifère; non seulement il abonde en *Ceratites*, mais encore s'y rencontre un horizon remarquable par le nombre extraordinaire de ses fossiles et leur conservation souvent parfaite, car nous rapportons l'horizon de Serqueux à celui de Larivière.
- 2. Le gisement à plantes de Mont-les-Lamarche précise les conditions de sédimentation du dernier terme calcaire du Muschelkalk : mer peu profonde, voisinage d'une terre.
- 3. La Lettenkohle existe vraiment au nord de Bourbonne et s'y présente avec les mêmes caractères qu'en Lorraine.

SISMOLOGIE. — Sur l'origine épirogénique probable des tremblements de terre du détroit de Cook (Nouvelle-Zélande). Note (¹) de M. DE MONTESSUS DE BALLORE, présentée par M. Ch. Barrois.

Les tremblements de terre du détroit de Cook ne se produisent ni au sein, ni même au voisinage d'une haute chaîne plissée et surgie à l'époque tertiaire sur l'emplacement d'un géosynclinal mésozoïque, comme c'est

cas général pour les régions sismiques. Dans l'état actuel de nos connaissances, ils constituent donc une anomalie qu'il s'agit d'expliquer. Suivant la description qu'en a faite Lyell, ceux de 1848 et de 1855 sont les premiers pour lesquels ont été dûment constatés des mouvements entre des failles alors réouvertes et ayant rejoué; telle fut aussi la caractéristique de ceux de 1888 et de 1901 et enfin la région montre de très nombreux traits de topographie sismique dus à des séismes bien antérieurs, de sorte qu'en Nouvelle-Zélande, du 39° au 43° parallèles, le relief reste en état d'évolution actuelle spasmodique, d'où résultent de violents tremblements de terre. Ces phénomènes concomitants méritent donc toute notre attention et, en ce qui concerne les vicissitudes géologiques, nous nous appuierons surtout sur un beau travail de P. Marshall (2).

Les tremblements de terre dont il s'agit, ébranlent exclusivement la quadruple chaîne des Kaikoura Ranges située au sud du détroit et, dans l'île du Nord, celle de Remutaka et de ses dépendances qui l'y prolongent jusqu'à la Plenty Bay. Les deux systèmes forment une unité géologique dont la continuité géographique est simplement interrompue par le détroit puisque, de part et d'autre de cet accident, se rencontrent les mêmes couches plissées et disloquées du groupe de Maitai (Trias et Jurassique). Les Kaikoura Ranges, ainsi comprises dans toute leur généralité, sont parallèles aux côtes orientales de la Nouvelle-Zélande et à l'axe des Alpes du Sud. Elles se composent, dans leur partie méridionale, de quatre rides parallèles dont l'altitude dépasse 3000m au Tapuaenuka et que jalonnent quatre grandes failles de même direction SW-NE, dont le rejet peut, d'après Hogben, atteindre jusqu'à 1000m en certains points. Ces failles franchissent le détroit et l'une d'elles, reconnaissable de la baie de Palliser à celle de Plenty, forme le talus oriental raide de la Remutaka Range qui domine la dépression longitudinale située à l'Est ou plaine de Wairarapa constituée de strates cénozoïques presque pas dérangées de leur horizontalité primitive. Dès le Crétacé supérieur au plus tard, tout plissement ou surrection des Kaikoura Ranges

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 8 juin 1914.

<sup>(2)</sup> New Zealand and adjacent countries (Handbuch der regionalen Geologie, Herausggb. von G. Steinmann u. O. Wilkens; VII. Bd., 1. Abth.; Heidelberg, 1911).

étaient éteints et c'est seulement après une longue phase de dénudation que l'histoire des vicissitudes des sédiments postmésozoïques recommence en se résumant en mouvements positifs et négatifs, alternatifs et de grande amplitude, ayant affecté les blocs compris entre ces failles. Plus près de nous encore et jusqu'à l'époque actuelle comprise, des terrasses marines attestent, dans l'île du Nord, des mouvements épirogéniques contemporains et de non moindre amplitude.

Or, que s'est-il passé au tremblement de terre de 1855? De part et d'autre du détroit, au moins trois des quatre failles, mais surtout la plus longue, celle dite de Kaikoura-Remutaka, ont rejoué; le bloc de couches mésozoïques plissées qu'elle délimite à l'Est, dans l'île du Nord, a basculé, sa tranche orientale se relevant de plus de 3<sup>m</sup> et la charnière, donc longitudinale, se trouvait au delà de la vallée de la Hutt River, à plus de 40km à l'Ouest, la plaine tertiaire de Wairarapa restant en place; dans l'île du Sud, la même faille a rejoué aussi, mais le bloc correspondant s'est affaissé, ce qui suppose une autre charnière transversale et située quelque part dans le détroit de Cook lui-même. Ces mouvements de sens inverses se sont produits, au Nord, sur 90 milles de long et, au Sud, sur 60 seulement. Mais précisément les côtes méridionales de l'île du Nord présentent des terrasses marines soulevées très récemment, tandis que les côtes septentrionales de l'île du Sud montrent des vallées submergées tout aussi récemment, Queen Charlotte et Pelorus Sounds. C'est donc qu'à ce tremblement de terre se sont répétés identiquement et sur de grandes extensions les mouvements épirogéniques, négatifs du Nord et positifs du Sud, desquels résulte le relief actuel et si le détroit est bien un décrochement, comme l'ont pensé v. Hochstetter et Suess, on peut comprendre maintenant quelle est la véritable signification de la charnière transversale de 1855 dont il vient d'être question.

Aux autres tremblements de terre rappelés plus haut, ces mouvements si complexes de 1855 ne se sont produits que partiellement à chacun d'eux.

On peut donc conclure que les tremblements de terre du détroit de Cook correspondent à la seconde phase de surrection des Kaikoura Ranges, surrection d'allure épirogénique qui a succédé à une autre antétertiaire, due au processus classique par plissement et irrémédiablement éteinte maintenant.

Dans les Kaikoura Ranges ne manquent pas des formations terrestres à flore gondwanienne. Par conséquent, la première surrection a dû s'effectuer par compression entre des compartiments continentaux d'ancienne consolidation que représente sans doute le large socle entourant la Nouvelle-Zélande par 1000<sup>m</sup> et 2000<sup>m</sup> de profondeur, fragment submergé d'une terre s'étendant au Nord jusque vers la Nouvelle-Calédonie et au Sud jusque vers l'Antarctide peut-être.

Les Alpes du Sud diffèrent des Kaikoura Ranges en ce que leur surrection antéjurassique par plissement n'a pas été suivie d'une phase d'épirogenèse : ainsi s'explique leur parfaite stabilité sismique actuelle.

Le cas des tremblements de terre du détroit de Cook est tout à fait analogue à ceux de la Chine septentrionale où il n'y a pas eu de plissements récents, mais seulement des gauchissements épirogéniques jusqu'à l'époque quaternaire inclusivement. Le tremblement de terre du 6 mars 1906 dans la plaine de Kagi (Formose) a produit sur le terrain exactement tous les effets si complexes constatés à celui de 1855 en Nouvelle-Zélande, d'où l'on peut inférer que plus tard la géologie mieux connue de cette île et surtout de la chaîne longitudinale de Niigata décèlera peut-être des phénomènes épirogéniques semblables.

Il semble donc bien qu'on devra attribuer un rôle de plus en plus important aux mouvements épirogéniques récents dans la production des tremblements de terre.

A 16 heures et demie, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 17 heures.

G. D.

#### RULLETIN, BIBLIOGRAPHIOUE.

# Ouvrages reçus dans la séance du 15 juin 1914.

Savants du jour. Émile Picard, biographie, bibliographie analytique des écrits, par Ernest Lebon; 2º édition, entièrement refondue. Paris, Gauthier-Villars, 1er mai 1914; 1 fasc. in-4°. (Présenté par M. Darboux. Hommage de l'auteur.)

Les Fonds historiques de la Bibliothèque Thiers, par Alfred Rébelliau, Membre de l'Institut, Conservateur de la Bibliothèque de l'Institut. (Extr. de la Revue des Bibliothèques; t. XXIV, n° 1.) Paris, Honoré Champion, 1914; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Les gaz rares des grisous, par Charles Moureu, Membre de l'Institut, et Adolphe Lepage. (Extr. des Annales des Mines; livr. de mai 1914.) Paris, H. Dunod et Pinat; t fasc. in-8°. (Hommage des auteurs.)

Le système du monde. Histoire des doctrines cosmologiques de Platon à Copernic, par Pierre Duhem, Correspondant de l'Institut; t. II. Paris, A. Hermann et fils, 1914; 1 vol. in-4°. (Hommage de l'auteur.)

Résultats des Campagnes scientifiques accomplies sur son yacht par Albert Ier, Prince souverain de Monaco. Fasc. XLV: Spongiaires provenant des campagnes scientifiques de la Princesse-Alice dans les mers du Nord (1898-1899-1906-1907), par Émile Topsent; avec 5 planches. Imprimerie de Monaco, 1913; 1 fasc. in-fo. (Présenté par S. A. S. le Prince de Monaco.)

Les problèmes de l'atmosphère, par A. Berget. Paris, Ernest Flammarion, 1914; 1 vol. in-12. (Présenté par S. A. S. le Prince de Monaco.)

Die isostatische Reduktion der Lotrichtungen, von. F.-R. Helmert. (Extr. des Sitzungsberichte der König. preus. Akad. der Wissen.; t. XIV, 1914.) 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

La forme humaine: I. Sa signification, par C. Signup. Paris, A. Maloine, 1914; 1 fasc. in-8°. (Présenté par M. Ch. Richet. Hommage de l'auteur.)

Tables for facilitating the use of harmonic analysis, as arranged by H.-H. Turner. Londres, Humphrey Milford, 1913; I fasc. in-8°.

Types of abnormal color vision, by Louis Bell. (Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences; t. L, no 1, mai 1914.) I fasc. in-8°.

La fisiopatologia e l'igiene dei minatori, per Alfonso Giordano. Rome, 1913; 1 vol. in-8°.

The Institution of mechanical Engineers. Proceedings, 1913; parts 3-4. Londres, s. d.; 1 vol. in-8°.

Anuario estadístico de la Republica oriental del Uruguay, con varios datos de 1911; libro XXII del Anuario y XXXVI de las publicaciones de la Dirección general de Estadística; t. I. Montevideo, 1912; 1 vol. in-4°.

### ERRATA.

(Séance du 2 juin 1914).

Note de M. Patrick-J. Browne, Sur une formule directe pour la solution d'une équation intégrale d'Abel:

Page 1563, formule (3), l'intégrale du numérateur doit se lire

$$\int_0^a y^{-1-\alpha} \Psi(y) \, dy.$$

.

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

# SÉANCE DU LUNDI 22 JUIN 1914.

PRÉSIDENCE DE M. P. APPELL.

# **MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS**

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

THÉORIE DES NOMBRES. — Sur quelques fonctions numériques remarquables.

Note de M. G. Humbert.

1. Les fonctions numériques entières étudiées dans mes Notes des 26 janvier et 2 février derniers, peuvent être généralisées par l'introduction d'un et même de deux entiers : le premier apparaît quand on remplace les fonctions thêta d'ordre un par des fonctions d'ordre p.

Nous nous bornerons ici à *une* extension de la fonction que nous avons appelée  $\psi(x)$ ; la nouvelle fonction sera désignée par le même symbole, aucune ambiguïté n'étant possible.

Soit posé

$$\begin{split} \Phi_0(x) &= \sum_{\rho = -\infty}^{+\infty} q^{\frac{1}{p} \left[ p\, \rho + n + \frac{1}{2} \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (-1)^{\rho} \, e^{(2p\rho + 2n + 1)ix}; \\ \Phi(x) &= \sum_{\rho = -\infty} q^{\frac{1}{p} \left[ p\, \rho + n + \frac{p+1}{2} \right]^2} (-1)^{\rho} \, e^{(2p\rho + 2n + p + 1)ix}; \\ \Phi_1(x) &= \sum_{\rho = -\infty} q^{\frac{1}{p} \left[ p\, \rho + n + \frac{p+1}{2} \right]^2} \quad e^{(2p\rho + 2n - p + 1)ix}; \end{split}$$

p désigne un entier positif *impair donné*; n un entier également *donné*, de signe quelconque, au plus égal, en valeur absolue, à  $\frac{1}{2}(p-1)$ ; on pose enfin, comme d'ordinaire,  $q=e^{i\pi\tau}$ .

Les trois fonctions  $\Phi$  sont des fonctions thêta d'ordre p.

Désignons par 
$$\overline{\Theta}_{1}(x)$$
,  $\overline{\Theta}(x)$ ,  $\overline{H}_{1}(x)$ ,  $H(x)$ , les fonctions  $\Theta_{1}(px, q^{p})$ , ..., C R., 1914, 1° Semestre. (T. 158, N° 25.)

 $H(px, q^p)$ ; par  $\overline{\theta}_1$ ,  $\overline{\theta}_2$ ,  $\overline{\eta}_3$ , les valeurs des trois premières pour x = o(1), et considérons la fonction  $\psi(x)$  définie par

$$q^{\frac{1}{ip}(2n+1-p)^2}\psi(x)\frac{i}{2p\pi}\int_0^{\pi}\overline{\eta_1\theta}\,\Phi_0(y+x)\frac{\overline{\mathrm{H}_1}(y)}{\overline{\Theta}(y)}e^{-2(n+1-p)i(y+x)}\,dy.$$

C'est évidemment une fonction entière de x; son développement suivant les puissances croissantes de q résulte de cette définition et se présente ainsi : soit un entier positif de la forme 4N - p; décomposons-le de toutes les manières possibles en deux facteurs

$$4N - p = dd_1,$$

sous les conditions  $pd < d_1$  et  $d_1 \equiv \varepsilon(4n+2) \mod p$ ,  $\varepsilon$  désignant  $\pm 1$ , c'est-à-dire soit +1, soit -1. On aura

(2) 
$$\psi(x) = \frac{1}{pi} (-1)^{n + \frac{p-1}{2}} \sum_{N} (-1)^{N} q^{N - \frac{p}{4}} \sum_{i=1}^{p} e^{\epsilon p \, dix},$$

la somme  $\sum$  portant sur les valeurs entières de N qui rendent N —  $\frac{p}{4}$  positif, et la somme  $\sum$  portant sur les décompositions (1) de 4N-p.

La fonction  $\psi(x)$  vérifie les relations

$$\begin{split} & \psi(x+\pi) = - \psi(x), \\ & \psi(x+\pi\tau) = - \psi(x) + \frac{i}{p} q^{-\frac{(2n+1)^2}{4p}} e^{-(2n+1)ix} \Phi(x), \end{split}$$

qui peuvent la définir directement. Pour p = 1, et (par suite) n = 0, elle se confond, à un facteur constant près, avec la fonction  $\psi(x)$  de mes Notes antérieures.

#### 2. Posons encore

(3) 
$$\psi_{1}(x) = \frac{1}{pi} (-1)^{n + \frac{p-1}{2}} \sum_{N} q^{N - \frac{p}{4}} \int_{\mathbb{R}} \varepsilon \, e^{\varepsilon p \, dix},$$

le second membre étant celui de (2), avec la suppression du facteur  $(-1)^N$ ; on établit la formule

$$\Phi_1(x) \psi(x) + \Phi(x) \psi_1(x) e^{-i\pi \left(n + \frac{p-1}{2}\right)} = \frac{1}{2p} \overline{\eta}_1^2 \Phi_0(x),$$

<sup>(1)</sup> Pour la signification de  $\Theta_1(x, q), \ldots$ , voir ma Note du 26 janvier.

extension de la formule (7) donnée dans la Note du 26 janvier. On en déduit les conséquences suivantes:

Les entiers p et n étant fixés dans les conditions indiquées plus haut, on décompose un entier positif quelconque, du type 8M + 3, en trois carrés, selon la formule

(4) 
$$8M + 3 = p^2(2h + 1)^2 + p^2(2k + 1)^2 + (2p\sigma + 2n + 1)^2,$$

h, k,  $\sigma$  étant des entiers  $\geq 0$ . On voit que, dans cette décomposition, les deux premiers carrés sont ceux de multiples de p; le troisième est celui d'un entier impair congru à 2n+1, mod p; naturellement, la décomposition n'est possible que si  $8M+3 \equiv (2n+1)^2 \mod p$ .

D'autre part, décomposons 8M + 3, selon la formule

(5) 
$$8M + 3 = [p(2\rho + 1) + 2n + 1]^2 + pdd_1;$$

avec  $\rho \ge 0$ ;  $d, d_1 > 0$ ;  $pd < d_1$ ;  $d_1 = \varepsilon (4n + 2) \mod \rho$ ;  $\varepsilon = \pm 1$ ; nous aurons la relation, vérifiée quel que soit x,

(6) 
$$\sum_{(-1)^{\sigma}} e^{2p\sigma ix} = -4 \sum_{(-1)^{\rho}} \varepsilon^{(-1)\rho} e^{\varepsilon \rho dix + \rho(2\rho + 1)ix},$$

s'étendant à toutes les décompositions (4) et S à toutes les décompositions (5).

C'est là une liaison intéressante entre certaines représentations d'un entier par les formes  $a^2 + b^2 = c^2$  et  $z^2 + tu$ ; le résultat devient plus élégantsi l'on introduit les réduites principales indéfinies de déterminant 8M + 3, comme je l'ai fait dans une Note du 22 décembre 1913.

Désignons par (a, b, c) une réduite principale indéfinie de déterminant 8M + 3, pour laquelle a + c > 0; soient plus spécialement a celles de ces réduites pour lesquelles on a, en outre,

$$a \equiv 0;$$
  $c \equiv \varepsilon(4n+2);$   $\overline{b} \equiv \varepsilon(2n+1) \pmod{p};$ 

 $\varepsilon$  étant  $\pm$  1 et  $\bar{b}$  la valeur absolue de b.

La relation (6) se traduit alors ainsi, f(x) représentant une fonction quelconque de x:

La somme  $\frac{1}{2}(-1)^{\frac{p-1}{2}} \Sigma f(2p\sigma + 2n + 1)$ , étendue aux décompositions (4)

de 8M + 3 en carrés, est égale à la somme  $S\left(\frac{-1}{\beta}\right)f\left[\varepsilon(\overline{b}-a)\right]$ , étendue aux réduites A;  $\beta$  désigne la quantité  $\overline{b}-\frac{1}{2}(a+c)$ .

On obtient des résultats intéressants en supposant f(x) égal à 1 ou à  $x^2$ .

3. La fonction  $\psi(x)$  présente également une liaison remarquable avec les formes quadratiques binaires définies; on établit en effet la formule

(7) 
$$\frac{\psi'(x)}{\Phi(x)} = \sum_{N} q^{N+n-\left(\frac{2n+1}{4p}\right)^2} \sum_{p} e^{-\varepsilon \frac{m_2-m_1}{2}ix},$$

 $\Sigma$  porte sur les valeurs entières et positives de N rendant positif l'exposant de q; S s'étend aux classes de formes quadratiques, binaires et positives, de l'ordre propre, de discriminant  $4p(N+n)-(2n+1)^2$ , pour lesquelles les deux minima impairs,  $m_1$  et  $m_2$   $(m_1 \le m_2)$ , vérifient les congruences  $m_1 \equiv -\varepsilon(2n+1)$ ;  $m_2 \equiv \varepsilon(2n+1) \mod p$ , où  $\varepsilon$  désigne toujours  $\pm 1$ ; enfin, au second membre de (7),  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $\varepsilon$  ont les significations qu'on vient d'indiquer.

On déduit de (7), en chassant le dénominateur  $\Phi(x)$ , la formule suivante, où f(x) désigne une fonction quelconque de x:

(8) 
$$\Sigma (-1)^r f\left(2r \pm \frac{m_2 - m_1}{2}\right) = (-1)^N \Sigma' df(\varepsilon pd).$$

Au premier membre,  $\Sigma$  s'étend aux classes de formes positives de l'ordre propre, de discriminant  $4N+3-4r^2$ , pour lesquelles les minima impairs  $m_1$ ,  $m_2$ , et le minimum pair,  $m_1$ , vérifient les congruences  $m_1+m_2\equiv m\equiv 0 \mod p$ ; l'entier 4N+3 est un multiple de p donné; l'entier r prend toutes les valeurs entières  $\geq 0$ , telles qu'on ait  $2r\equiv 2n+1 \mod p$  et  $4N+3-4r^2$  positif; enfin, le signe, dans  $2r\pm \frac{m_2-m_1}{2}$ , doit être choisi de manière que  $2r\pm \frac{m_2-m_1}{2}\equiv 0 \mod p$ , ce qui n'est possible que d'une seule manière [sauf si  $n=\frac{1}{2}(p-1)$ ; alors les deux signes sont valables, c'est-à-dire qu'on doit, dans  $\Sigma$ , prendre les deux termes qui répondent respectivement à + et à -].

Au second membre,  $\Sigma'$  s'étend aux décompositions en facteurs  $4N+3=pdd_1$ , avec  $pd < d_1$ ;  $d_1 \equiv \varepsilon(4n+2) \mod p$ ;  $\varepsilon=\pm 1$ .

On a ainsi une relation analogue à des formules que j'ai déjà fait connaître, mais il n'intervient ici que *certaines* des classes des discriminants  $4N + 3 - 4r^2$ , à savoir celles dont les minima satisfont aux congruences  $m_1 + m_2 \equiv m \equiv 0 \mod p$ .

En particulier, si l'on fait f(x) = 1, et si l'on désigne par F(4M + 3) le nombre des classes positives de l'ordre propre, de discriminant 4M + 3,

pour lesquelles les trois minima vérifient  $m_1 + m_2 \equiv m \equiv 0 \mod p$ , on a

(9) 
$$\Sigma(-1)^r F(4N+3-4r^3) = (-1)^N \Sigma' d,$$

 $r \ge 0$  et  $\equiv h \mod p$ , le second membre portant sur les décompositions  $4N + 3 = pdd_1$ , avec  $pd < d_1$ ;  $d_1 \equiv \pm 4h \mod p$ ; enfin h est un entier donne quelconque.

4. Exemple. — Soit p = 3; 4N + 3 = 99; N = 24; n = 0. Au premier membre de (8), r est  $\equiv 2 \mod 3$ ; les valeurs de r qui rendent  $4N + 3 - 4r^2$  positif sont donc

$$r = -1;$$
  $r = 2;$   $r = -4.$ 

Pour r = -1, on a  $4N + 3 - 4r^2 = 95$ ; parmi les réduites (ordre propre) de discriminant 95, celles qui satisfont  $m_1 + m_2 \equiv m \equiv 0 \mod 3$  sont (1, 0, 95) et (5, 0, 19); leurs minima  $m_1$ ,  $m_2$  sont respectivement 1, 95 et 5, 19; les termes correspondants, au premier membre de (8), sont

$$-f\left(-2\pm\frac{95-1}{2}\right)-f\left(-2\pm\frac{19-5}{2}\right);$$

les signes étant choisis de manière que f porte sur des multiples de 3, on a finalement, pour r = -1.

$$-f(45)-f(-9)$$
.

Pour r=2 et  $4N+3-4r^2=83$ , les réduites admissibles de discriminant 83 sont (1,0,83);  $(7,\pm 1,12)$ , pour lesquelles  $m_1$  et  $m_2$  sont respectivement 1,83; 7,17; 7,17; d'où au premier membre de (8), les termes

$$+f(45)+f(9)+f(9)$$
.

Enfin, pour r = -4 et  $4N + 3 - 4r^2 = 35$ , les réduites à prendre sont (1, 0, 35) et (5, 0, 7), de minima,  $m_1, m_2$  respectifs 1,35 et 5,7; d'où les termes

$$+f(9)+f(-9).$$

Le premier membre de (8) est ainsi

$$-f(45)-f(-9)+f(45)+f(9)+f(9)+f(9)+f(-9),$$

c'est-à-dire 3f(9).

Pour calculer le second membre, il faut poser

$$99 = 3 dd_1,$$

avec  $3d < d_i$  et  $d_i \equiv 2\varepsilon \pmod{3}$  la seule solution est d = 3,  $d_i = 11$ ,  $\varepsilon = +1$ ; en sorte que le second membre de (8) est

$$(-1)^{24}3f(1.3.3)$$
 ou  $3f(9)$ .

La formule (8) est ainsi vérifiée.

J'indiquerai plus tard une autre manière de généraliser l'ancienne fonction 4, et l'on verra s'introduire des classes de formes positives dont les minima doivent vérifier non seulement une congruence, mais une inégalité.

HYDRODYNAMIQUE. — Sur la vitesse moyenne ou de débit et la vitesse maximum ou axiale, dans un tube prismatique, à section régulière d'un nombre quelconque m de côtés. Note de M. J. Boussinesq.

I. Si, dans la question du régime uniforme des liquides à l'intérieur de tubes cylindriques ou prismatiques, avec vitesses V bien continues, on considère spécialement le cas de sections régulières d'un nombre quelconque m de côtés, des analogies plausibles permettent d'y évaluer avec une certaine approximation la vitesse moyenne U et la vitesse sur l'axe ou maxima V', quoique les équations du problème n'aient été jusqu'ici intégrées (à ma connaissance) que dans les trois cas,  $m = \infty$ , m = 4, m = 3, du cercle, du carré et du triangle équilatéral.

La présente Note a pour but d'indiquer ces analogies, que j'ai signalées plusieurs fois, et cette année encore, dans mon cours de la Sorbonne.

II. Reconnaissons d'abord la formule générale, quel que soit m, des vitesses V, U, V'.

L'équation indéfinie du problème, vérifiée en un point quelconque (x, y) de la section  $\sigma$ , étant  $\Delta_2 V = -K$  et, la condition spéciale au contour  $\chi$ , V = o(1), adoptons, au lieu des coordonnées x, y, deux variables indépendantes

(1) 
$$\xi = \frac{x}{\sqrt{\sigma}}, \quad \eta = \frac{y}{\sqrt{\sigma}}$$
 (2),

communes aux points homologues de toutes les sections semblables. Les deux

<sup>(1)</sup> Voir le numéro précédent des Comptes rendus, p. 1743.

<sup>(2)</sup> Analogues, mais non identiques, à celles, (3), de ma Note précédente.

dérivées secondes dont la somme constitue le paramètre différentiel  $\Delta_2$  de chaque fonction de point se transformeront par les deux formules

$$\frac{d^2}{dx^2} = \frac{1}{\sigma} \frac{d^2}{d\xi^2}, \qquad \frac{d^2}{dy^2} = \frac{1}{\sigma} \frac{d^2}{d\eta^2};$$

et l'équation indéfinie  $\Delta_2 V = -K$  deviendra, en la divisant par K,

$$\left(rac{d^2}{d ilde{\xi}^2} + rac{d^2}{d \eta^2}
ight)rac{
m V}{
m K\,\sigma} = -$$
 r .

C'est donc, à proprement parler, la fonction  $\frac{V}{K\sigma}$  que déterminera, en  $\xi$  et  $\eta$ , cette équation complétée par la condition au contour, elle-même de la forme

$$\frac{V}{K\sigma} = 0$$
 pour  $f(\xi, \eta) = 0$ .

Par conséquent, aux points homologues  $(\xi, \eta)$  de toutes les sections considérées, on aura comme solution du problème l'égalité de  $\frac{V}{K\sigma}$  à une certaine fonction commune  $F(\xi, \eta)$ , c'est-à-dire une relation pouvant s'écrire

(2) 
$$V = K \sigma F(\xi, \eta) = K \sigma F\left(\frac{x}{\sqrt{\sigma}}, \frac{\gamma}{\sqrt{\sigma}}\right).$$

Par suite, si l'on appelle k la valeur moyenne de F en tous les points de  $\sigma$ , c'est-à-dire l'intégrale  $\int \int F(\xi,\eta) d\xi d\eta$ , prise dans toute l'aire  $\int \int d\xi d\eta = 0$  qu'entoure la courbe  $f(\xi,\eta) = 0$ , il vient

$$\mathbf{U} = k\mathbf{K}\boldsymbol{\sigma}.$$

De même, en appelant V' la valeur maxima de V, qui est  $K \sigma F(\xi', \eta')$ , si  $\xi'$ ,  $\eta'$  désignent les valeurs de  $\xi$  et de  $\eta$  au point où elle se produit (savoir, généralement, au centre de gravité de la section), on aura aussi

$$(4) V' = k' \mathbf{K} \sigma,$$

à la condition de poser  $F(\xi', \eta') = k'$ .

Il existe, en résumé, pour chaque figure de la section  $\sigma$ , deux certains coefficients purement numériques k et k', propres à cette figure, qu'il suffit de connaître pour y avoir les deux formules complètement explicites de la vitesse moyenne U et de la vitesse maxima V'.

III. Cherchons les valeurs de k et de k' caractéristiques des trois sections circulaire, triangulaire équilatérale et carrée.

Les valeurs de V sont connues depuis longtemps pour les deux premières de ces formes et on les trouve, par exemple, au n° 450\*, cité dans ma précédente Note, du Tome II (second fascicule) de mon Cours d'Analyse infinitésimale pour la Mécanique et la Physique (p. 423\* et 424\*). Il s'en déduit aisément:

(5) 
$$\begin{cases} \text{(section circulaire)} & k = \frac{1}{8\pi}, & k' = 2k = \frac{1}{4\pi}; \\ \text{(section triangulaire)} & k = \frac{1}{20\sqrt{3}}, & k' = \frac{20}{9}k = \frac{1}{9\sqrt{3}}. \end{cases}$$

Quant à la forme carrée, j'ai calculé à très peu près, dans ma précédente Note, la valeur de k qui lui convient, valeur dont le quadruple, que j'aurai à employer plus loin, est sensiblement

(6) (section carrée) 
$$4k = 0.1405$$
.

Et la valeur de k' s'y obtient, avec au moins autant d'approximation, en faisant  $\xi = 0$ ,  $\eta = 0$  dans les formules (10) et (11) de cette Note. Cela donne V'; et l'on en déduit

$$k' = \frac{22}{300} + \frac{1}{100} \left( B - \frac{20}{9} C + \frac{80}{13} D \right)$$

ou, vu les valeurs (9) de B, C, D obtenues dans la même Note,

(7) 
$$k' = \frac{22}{300} + \frac{9}{2000} \cdot \frac{16737847}{13.19668571} = 0,07333... + 0,000295 = 0,07363.$$

On aura donc, en multipliant par 4,

(8) (section carrée) 
$$4k' = 0.2945$$
,

c'est-à-dire un peu moins que 2 fois et  $\frac{1}{10}$  la valeur de 4k.

IV. Cela posé, il est assez naturel de penser, avant tout calcul, que, à égalité d'aire, comme, par exemple, pour  $\sigma=1$ , les deux vitesses, moyenne, U, et maxima, V', varient, dans les sections régulières ayant des nombres de côtés m différents, en sens inverse de la longueur  $\chi$  du contour, laquelle mesure l'étendue relative des parois qui, immobilisant le fluide contigu, y ralentissent l'écoulement. Donc  $\frac{1}{k}$ ,  $\frac{1}{k'}$  et  $\frac{\chi}{\sqrt{\sigma}}$  doivent croître ensemble, quand le nombre m des côtés de la figure régulière supposée  $\sigma$  diminue, c'est-à-dire quand on passe du cercle, où ce nombre est infini, à

un polygone régulier se rapprochant du carré, puis du carré même au triangle. Et il y a lieu de chercher si ces trois quantités ne scraient pas sensiblement proportionnelles, ou jusqu'à quel point les deux produits  $k\frac{\chi}{\sqrt{\sigma}}$ ,  $k'\frac{\chi}{\sqrt{\sigma}}$  pourraient être censés indépendants du nombre m des côtés de la section.

Or, on trouve aisement que, dans les trois cas respectifs du cercle, du carré et du triangle équilatéral, les rapports  $\frac{\chi}{\sqrt{\sigma}}$  ont les valeurs

$$2\sqrt{\pi}$$
, 4,  $2\sqrt{3\sqrt{3}}$ .

Par suite, les deux produits  $k\frac{\chi}{\sqrt{\sigma}}$ ,  $k'\frac{\chi}{\sqrt{\sigma}}$  y deviennent respectivement, d'après les formules (5), (6) et (8): le premier,

(9) 
$$k\frac{\chi}{\sqrt{\sigma}} = \frac{1}{4\sqrt{\pi}} = 0,1410, \quad k\frac{\chi}{\sqrt{\sigma}} = 0,1405, \quad k\frac{\chi}{\sqrt{\sigma}} = \frac{\sqrt{\sqrt{3}}}{10} = 0,1316;$$

le second,

(10) 
$$k' \frac{\chi}{\sqrt{\sigma}} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} = 0.2821$$
,  $k' \frac{\chi}{\sqrt{\sigma}} = 0.2945$ ,  $k' \frac{\chi}{\sqrt{\sigma}} = \frac{2}{3\sqrt{3}\sqrt{3}} = 0.2925$ .

V. On voit que, le nombre m des côtés de la section décroissant de l'infini à 3, la vitesse maxima V', exprimée proportionnellement par k', décroît un peu moins vite que ne grandit le contour  $\chi$ ; car leur produit croît environ de 0,28 à 0,29.

Au contraire, la vitesse moyenne ou de débit U, exprimée proportionnellement par k, diminue un peu plus vite que ne grandit le contour, surtout lorsqu'on passe de m=4 à m=3, c'est-à-dire du carré au triangle, où leur produit varie de 0,1405 à 0,1316. Cet abaissement sensible du débit de l'unité d'aire, entre m=4 et m=3, s'explique par les angles aigus du triangle, à l'intérieur desquels les vitesses V, près du sommet, sont fort réduites par le voisinage simultané de deux parois.

Mais, entre le cercle et le carré, de  $m = \infty$  à m = 4, ce produit  $k \frac{\chi}{\sqrt{\sigma}} paraît$ , si l'on s'y laisse guider par le sentiment de la continuité, se maintenir presque constant (voisin de 0,1407), ou ne décroître que de 0,1410 à 0,1405.

La vitesse maxima V', produite plus Ioin des sommets (et des côtés) que la vitesse moyenne U, est donc moins ralentie qu'elle par leur influence, sur-

tout dans le triangle, où le rapport  $\frac{V'}{U}$  grandit jusqu'à  $\frac{20}{9}$  et excède du neuvième sa valeur simple 2 dans le cercle, alors qu'il avait crû à peine jusque-là (c'est-à-dire pour m décroissant de l'infini à 4) du vingtième de cette valeur 2 (1).

Toutefois, quand on passe du carré au triangle même, la vitesse V', au centre de gravité de la section, se trouve un peu plus réduite que n'est accrû le contour, en raison sans doute du trop grand rapprochement du centre où se place alors une partie notable des côtés (ou des parois): cet excédent de décroissance est, comme on voit, dans le rapport de 0,2945 à 0,2925 environ.

Aussi l'ébauche que j'ai donnée de la théorie du régime uniforme turbulent (tourbillonnant et tumultueux) dans les lits à grande section, attribue-t-elle au rapport  $\frac{V'-U}{U\sqrt{b}}$  (où b est le coefficient de la formule usuelle des hydrauliciens  $\frac{\sigma}{\chi}I=bU^2$ ,  $\chi$  y désignant le contour mouillé de Du Buat) la valeur  $\frac{k}{6}=8$ , 1 environ, pour un canal rectangulaire très large, et une autre valeur, notablement plus forte,  $\frac{8}{5}\frac{k}{6}=12,96$ , pour un canal demi-circulaire coulant à pleins bords. Dans ces formules, le coefficient k, indépendant du degré de rugosité des parois, n'a rien de commun avec celui de la relation (3) ci-dessus.

Dans les circonstances, assez ordinaires, où l'on peut prendre b = 0,0004 dans le canal très large (avec le mètre et la seconde comme unités) et, par suite, b = 0,00034 ou 0,00035 dans le canal demi-circulaire, il vient ainsi  $\frac{U}{V'} = 0,8$  environ pour un canal médiocrement large (comme est le canal demi-circulaire) et  $\frac{U}{V'} = 0,86$  environ pour le canal de profondeur constante et de largeur indéfinie, où n'agit que le frottement du fond.

Voir, à ce sujet, les pages 33 à 36 et 44 à 47 de mon Mémoire sur le régime uniforme, intitulé « Théorie de l'écoulement tourbillonnant et tumultueux des liquides dans les lits rectilignes à grande section (Paris, Gauthier-Villars; 1897) ».

<sup>(1)</sup> Un fait assez important de l'Hydraulique trouve son explication dans une raison analogue. La vitesse maxima V', à la surface libre d'un canal rectiligne découvert, se produisant au milieu de la largeur, sur le filet fluide qui coule le plus loin possible des bords, est moins réduite par le frottement de ces bords que celle des autres filets fluides et, par suite, que la vitesse moyenne U. D'où il résulte que le rapport  $\frac{V'}{U}$  grandit, quand on considère des sections (rectangulaires ou non) de plus en plus rétrécies.

SPECTROSCOPIE. — Étude précise des spectres de bandes, dits « spectres de Swan », dans le champ magnétique. Division et polarisation des raies spectrales. Note de MM. H. DESLANDRES et V. Burson.

Les spectres de bandes sont avec les spectres de lignes les deux modes vibratoires de la matière gazeuse, et il convient de reconnaître sur eux l'action si importante du champ magnétique avec le même soin que sur les spectres de lignes. Ces derniers ont été soumis au champ de toutes les manières, mais l'étude similaire des spectres de bandes est seulement commencée. Les premiers résultats, il est vrai, sont déjà notables, et l'on peut espérer de cette étude des données sur la constitution intime de la matière comparables à celles fort importantes déjà fournies par les spectres de lignes.

Les premières recherches, de 1897 à 1912, ont été faites sur cinq spectres de bandes, de l'azote, du carbone et du mercure, faciles à obtenir intenses. Le résultat a été négatif; les raies ont paru insensibles au champ, alors que plusieurs raies de spectres de lignes, obtenues en même temps, étaient fortement divisées: en fait, l'intensité du champ et aussi la puissance ou le pouvoir résolvant du spectrographe étaient insuffisants. Entre temps, d'autres spectres de bandes, indiqués par Dufour en 1908, avaient montré dans les mêmes conditions le phénomène de Zeeman, avec l'écart ordinaire des composantes, mais à la tête de la bande seulement; car les autres parties de la bande n'étaient pas nettement résolues en raies fines.

Récemment, l'étude des spectres de bande, notés d'abord comme insensibles, a été reprise par Fortrat ('), avec les nouveaux électro-aimants de Weiss, qui assurent un accroissement du champ magnétique de 10000 à 20000 gauss (jusqu'à 50000). L'appareil spectral employé était un grand spectrographe de 11 prismes, et Fortrat a annoncé les faits suivants: les raies sont le plus souvent déplacées, mais sans division et polarisation. Avec les doublets et triplets étroits, lorsque le champ augmente, le déplacement est tel que les doublets et triplets sont rétrécis et, finalement, réduits à une raie unique.

<sup>(1)</sup> Les notes de Fortrat sont: Simplification des raies spectrales par le champ magnétique (Comptes rendus, t. 156, 13 mai 1913, p. 1419) et Groupements des raies réels ou apparents dans les spectres de bandes (Comptes rendus, t. 157, 24 novembre 1913, p. 991).

Nous avons aussi étudié à Meudon, dans le champ magnétique, et avec le concours de d'Azambuja, plusieurs spectres de bandes, choisis parmi ceux qui sont facilement résolus en raies fines; le but primitif était surtout de reconnaître la manière d'être dans le champ des séries naturelles de raies qui, d'après les recherches déjà anciennes de l'un de nous, forment chaque bande. Les premiers résultats ont été exposés dans trois Notes successives à l'Académie (4), ils diffèrent sur plusieurs points de ceux annoncés par Fortrat, et peuvent être ainsi résumés. Dans les spectres étudiés, les raies sont déplacées, mais avec division et polarisation; elles offrent la division Zeeman, mais souvent avec une grande inégalité d'éclat des composantes et avec un écart de ces composantes notablement plus faible, que dans les spectres de lignes. Si l'on excepte les raies des doublets et triplets très serrés, soumises par leur rapprochement à un régime spécial, les raies d'une même série sont divisées ou déplacées de la même manière; elles offrent toutes ou l'effet Zeeman négatif, qui est celui des spectres de lignes, ou l'effet contraire, c'est-à-dire positif (2).

Ces résultats ont été obtenus avec les électro-aimants Weiss d'un modèle ancien et donc avec des champs magnétiques inférieurs à ceux de Fortrat (35000 gauss au plus), mais avec un appareil spectral notablement supérieur. Le grand spectrohéliographe de Meudon, que nous avons employé, à trois grands prismes de flint et à chambre de 3<sup>m</sup>, est en effet de très bonne qualité; il est disponible en hiver pour les travaux de laboratoire à cause du mauvais temps. Cependant, encouragés par ce premier succès, nous avons étudié encore avec les mêmes appareils d'autres spectres de bandes, et, en

<sup>(1)</sup> Ces trois Notes sont: Action du champ magnétique sur le spectre ultraviolet de la vapeur d'eau. Propriété nouvelle des séries régulières de raies qui forment la bande, par Deslandres et d'Azambuja (Comptes rendus, t. 157, 10 novembre 1913, p. 814); Action du champ magnétique sur les raies de séries arithmétiques dans une bande du gaz de l'éclairage. Variations avec le numéro des raies et avec l'intensité du champ, par Deslandres et Burson (Comptes rendus, t. 157, 8 décembre 1913, p. 1105); Étude précise du deuxième groupe de bandes de l'azote dans le champ magnétique; reconnaissance de la nature des déplacements, par Deslandres et d'Azambuja (Comptes rendus, t. 158, 10 janvier 1914, p. 153).

<sup>(2)</sup> Cet effet positif, qui est reconnu pour la première fois dans une série entière de raies, a été appelé aussi effet anormal. Il est en effet extrêmement rare dans les spectres de lignes. Le premier qui l'ait signalé est Jean Becquerel, qui l'a constaté en 1908 dans le spectre de lignes de terres rares; et Dufour l'a reconnu ensuite dans deux raies du second spectre de l'hydrogène, et dans plusieurs spectres de bande, mais seulement à la raie de tête de bandes non résolues.

particulier, le spectre de Swan, émis par les hydrocarbures en combustion. La recherche, exposée dans cette Note, a été précise et aussi complète que possible; elle n'a pas été limitée, comme c'est le cas général, à l'observation transversale ou perpendiculaire aux lignes de force; elle a été étendue à l'observation longitudinale qui est plus difficile, mais qui donne le signe des charges électriques, et aussi plus nettement les divisions réelles par le champ magnétique.

Le spectre de Swan ou des hydrocarbures est celui du cône bleu du brûleur Bunsen; il offre un très grand éclat lorsqu'on remplace l'air par l'oxygène sous pression et le gaz d'éclairage par l'acétylène. Quelques minutes suffisent alors pour photographier les raies les plus faibles dans le champ magnétique.

Ce spectre présente dans la région lumineuse trois groupes de bandes distincts, à savoir : 1° la bande tournée vers le rouge, mi-violette et mi-ultraviolette, appelée bande  $\eta$  par Eder, de  $\lambda$  3872 à  $\lambda$  4048; 2° les bandes bleue-violette  $\zeta$  et  $\epsilon$  d'Eder, tournées vers le violet, de  $\lambda$  4190 à  $\lambda$  4380; 3° les groupes de bandes tournées vers le violet, appelées  $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\beta$  et  $\alpha$  par Eder, qui s'étendent du bleu au rouge, de  $\lambda$  4324 à  $\lambda$ 6188; on y distingue en particulier la bande verte caractéristique  $\lambda$  5165. Nous examinerons successivement ces diverses bandes.

1° Bande η. — Cette bande a été déjà l'objet d'une première Note, accompagnée d'un dessin, que nous avons publiée dans les Comptes rendus le 10 novembre 1913. Nous complétons aujourd'hui cette Note en ajoutant un nouveau dessin (fig. 1) ci-après, qui donne quatre doublets de la bande et une raie du spectre de lignes du fer, soumis aux mêmes champs.

A la seule inspection du dessin, on voit que le champ impose non seulement un déplacement, mais une division et aussi une polarisation au moins partielle. Cette dernière particularité se retrouve encore dans les doublets très étroits, tels que le doublet λ 3974,45, qui, suivant la règle de Fortrat, sont ramenés à une raie unique élargie. Nous signalons la raie λ 3897,42, qui offre la division Zeeman ordinaire à effet négatif, mais avec un écart des composantes réduit au quart de l'écart normal. La raie voisine λ 3896,45 est fort curieuse; dans l'observation longitudinale, elle apparaît divisée en deux doublets distincts, l'un intense à effet négatif et l'autre moins brillant à effet positif. Cette réunion des deux effets dans une même raie avait été signalée déjà par Jean Becquerel dans une raie d'un cristal de terres rares; elle se retrouve ici dans les raies d'une même série arithmétique.

La case II de la figure 1 représente les doublets de la bande répartis en deux séries distinctes, d'après la loi arithmétique et d'après les analogies nouvelles indiquées par l'action magnétique. Ces deux séries offrent dans la succession de leurs intervalles des perturbations curieuses qui seront

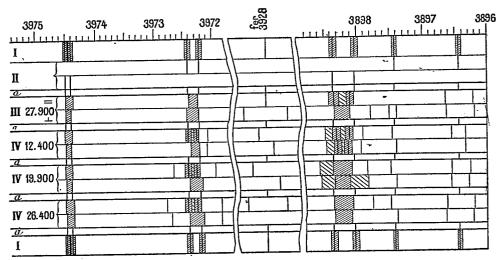


Fig. 1. — Qui représente à grande échelle en longueurs d'onde quatre doublets de la bande η du spectre de Swan, et une raie du spectre de lignes de fer, soumis aux mêmes champs magnétiques et examinés dans la direction transversale (case III) et dans la direction longitudinale (cases IV).

Légende commune aux trois figures. — Les deux cases I représentent les raies étudiées, non encore soumises au champ, et les cases II la répartition de ces raies en séries naturelles. Les cases III sont consacrées à l'observation transversale ou perpendiculaire aux lignes de force magnétique, et les cases IV à l'observation longitudinale ou parallèle aux lignes de forces. Dans chaque case, le chiffre ordinaire, à côté du chiffre romain, donne l'intensité du champ en gauss. Les cases a, intercalées entre les précédentes, donnent seulement les axes des raies étudiées, non soumises au champ.

Les raies elles-mêmes sont représentées, soit par un trait fin, soit par une hachure avec un trait fin au milieu, soit par une hachure limitée aux bords, selon qu'elles sont fines ou assez fines ou plutôt diffuses. Il est d'ailleurs difficile de reproduire leur aspect réel dans un dessin.

Les deux raies du fer ajoutées ont dans le champ un écart des composantes, qui est à peu près les 3 de l'écart normal. On peut, par comparaison, estimer les écarts des raies de la bande.

Dans les cases III, qui donnent l'observation transversale, les vibrations parallèle et perpendiculaire aux lignes de force sont distinguées par les signes habituels = et 1.

décrites prochainement par Deslandres dans une Note spéciale. Ces perturbations se produisent là où les doublets des deux séries différentes se rapprochent et se confondent, et il y a là probablement une addition intéressante aux lois générales de distribution des raies dans les bandes.

En tout cas, l'étude des spectres de bandes dans le champ magnétique s'annonce comme fort utile pour la reconnaissance précise des séries arithmétiques qui forment chaque bande; et nous en donnerons plus loin un nouvel exemple.

2° Bandes ζ et ε. — Ces deux bandes, d'après Fortrat (Comptes rendus, t. 154, 1912, p. 1153, et t. 157, 1913, p. 991), ne forment en réalité qu'une seule bande et ont été présentées ensuite par lui comme insensibles au champ magnétique. Nous avons remarqué le 10 janvier 1914 que nos résultats étaient différents; les doublets de Fortrat sont en réalité des quadruplets; chacune des raies est un doublet étroit qui, même, se conforme à la loi de simplification posée par lui, et est ramenée par le champ à une raie unique élargie.

La figure 2 ci-après représente deux de ces doublets quadruplets et,

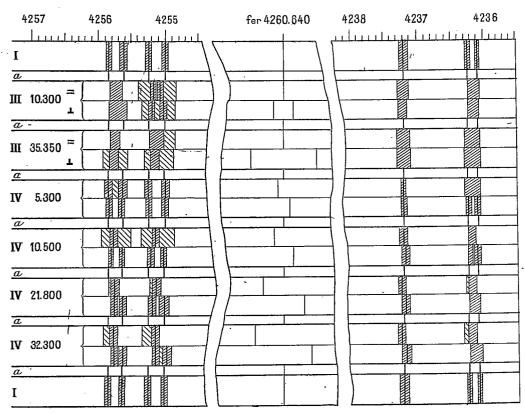


Fig. 2. — Qui représente à grande échelle en longueurs d'onde deux doublets quadruplets ou quatre doublets de la bande ζ et une raie de fer, soumis au mème champ, et examinées dans la direction transversale (cases III) et dans la direction longitudinale (cases IV).

entre eux, une raie du fer, observés avec le même champ dans des conditions variées. On reconnaît à première vue une division et une polarisation des raies sous l'action du champ; et, parmi les points dignes d'intérêt, nous signalerons les suivants :

- a. Dans l'observation longitudinale avec le faible champ de 5300 gauss (case IV), les phénomènes particuliers des doublets étroits apparaissent à peine, et chaque raie offre la division Zeeman habituelle en composantes circulaires, mais avec un écart faible des composantes égal au 4 de l'écart normal, les effets étant ou négatif ou positif.
- b. Les deux doublets de droite, qui sont les plus étroits, donnent nettement avec un champ fort une raie unique élargie; mais cette raie n'est pas insensible au champ, comme l'observation transversale avait paru d'abord l'indiquer; dans l'observation longitudinale, la raie est divisée, et avec un écart faible des composantes, égal au  $\frac{4}{8}$  environ de l'écart normal; même cet écart paraît proportionnel au champ.

La figure 3 est consacrée à la bande ε d'Eder; elle montre, comme la

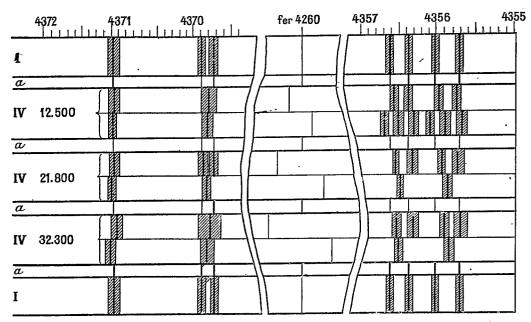


Fig. 3. — Qui représente deux doublets quadruplets ou quatre doublets de la bande ε, et une raie du fer, soumis au même champ, et examinés dans la direction longitudinale (cases IV).

précédente, deux doublets quadruplets ou quatre doublets. Les plus étroits de ces doublets donnent aussi dans le champ une raie unique qui est divisée, et avec un écart faible des composantes (environ le  $\frac{1}{10}$  de l'écart normal); mais l'effet Zeeman, ici, n'est plus négatif, comme avec les doublets étroits la bande  $\zeta$ , mais positif.

Aussi les deux bandes \( \zeta \) et \( \epsilon \) ne doivent pas former une seule série de

raies ou de doublets, comme l'a admis Fortrat; on a plutôt deux séries distinctes, en quelque sorte opposées, et analogues aux deux séries antagonistes signalées par Deslandres dans plusieurs spectres de bandes, et en particulier dans le deuxième groupe de l'azote (Comptes rendus, t. 139, 1904, p. 1174) (1).

La division et la polarisation reconnues dans les raies uniques élargies qui remplacent les doublets étroits de ces deux bandes, constituent en réalité un fait nouveau, qui a sa valeur. Primitivement ces raies uniques ont été présentées par Fortrat et par nous-mêmes comme insensibles au champ. La loi exacte de la variation des écarts avec le champ est encore à déterminer; et, pour un même champ, les écarts sont plus faibles dans la partie la moins réfrangible de s et dans la partie la plus réfrangible de  $\zeta$ .

3° Bande d'Eder ou λ516,5. — Cette bande est formée par une série de triplets et par une série de doublets. Or les triplets sont rétrécis et modifiés par le champ à peu près comme les triplets du deuxième groupe de l'azote, déjà étudié par Deslandres et d'Azambuja; les raies subissent un déplacement avec division et polarisation, et l'on distingue aussi des séries de raies à effet positif et des séries à effet négatif.

En résumé, l'étude précise du spectre de Swan confirme les résultats des trois Notes antérieures et leur rattachement probable à des lois générales. Il convient surtout de retenir les différences avec les spectres de lignes: l'écart des composantes Zeeman est notablement plus petit, et les vibrations circulaires n'offrent plus exclusivement l'effet négatif, mais, presque aussi souvent, l'effet positif. Ces faits s'expliquent aisément par la présence de particules aussi bien positives que négatives, et de masse plus grande que celle de l'électron.

Avec ces spectres de bandes, un champ magnétique plus puissant est donc nécessaire; de là les recherches poursuivies depuis une année à Meudon, par Deslandres et Perot dans une voie nouvelle, pour réaliser un grand accroissement des champs actuels.

<sup>(1)</sup> D'après Fortrat, ces bandes  $\zeta$  et a seraient deux parties d'une même série, séparées par une perturbation; mais alors, de chaque côté de la perturbation, l'effet du champ serait différent. Deslandres est plutôt porté à les rattacher à deux séries arithmétiques distinctes de raisons très voisines.

PALÉONTOLOGIE. — Sur la reconstitution d'un squelette de Felsinotherium Serresi, Sirénien pliocène des sables de Montpellier. Note (1) de M. CHARLES DEPÉRET.

Le Sirénien, dont les débris sont fréquents dans les sables du Pliocène ancien de Montpellier, est encore fort mal connu, malgré les travaux de de Christol et de P. Gervais. Le premier de ces savants l'a compris dans son genre Metaxytherium, créé à la fois pour le Sirénien miocène des faluns de la Loire et pour l'espèce pliocène de Montpellier, types très différents l'un de l'autre en réalité. Gervais a décrit les caractères crâniens de l'espèce pliocène en la laissant sous le nom d'Halitherium Serresi dans un grand genre Halitherium visiblement trop étendu et comprenant tous les Siréniens fossiles.

En surveillant depuis de longues années les carrières de sables marins de la Pompignanne, près Montpellier, j'ai pu réunir à l'Université de



Lyon une belle série de pièces de cet intéressant animal et tenter la reconstruction d'un squelette à peu près complet, dont j'ai l'honneur de présenter à l'Académie une photographie (figure ci-dessus).

Le cou et le tronc appartiennent à un même individu; le crâne et la mandibule sont de deux sujets différents; enfin la queue et les membres ont été faits par la réunion de pièces recueillies isolément. Seuls les os de la main et les dernières vertèbres caudales ont fait défaut pour compléter le squelette.

La longueur totale de l'animal est de 2<sup>m</sup>, 45 environ. Il est donc un peu plus grand que le Dugong actuel (2<sup>m</sup>, 20) et presque de la taille de l'Halitherium Schinzi de l'Oligocène de Mayence (2<sup>m</sup>, 58). Il est bien plus petit que le Metaxytherium fossile des faluns d'Anjou (3<sup>m</sup>, 20) et que le Mio-

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 15 juin 1914.

siren Kocki du Miocène supérieur de Boom (3<sup>m</sup>, 53) dont M. Dollo a eu l'amabilité de nous communiquer de très beaux dessins. Les Felsinotherium du Pliocène d'Italie, le Rhytiodus du Miocène de la Gironde (5<sup>m</sup>) et enfin la Rhytina Stelleri actuelle (8<sup>m</sup>) sont des géants à côté de notre espèce.

Le crâne, long de o<sup>m</sup>, 37, est de forme plus allongée que chez le Dugong et l'Halitherium et se rapproche à ce point de vue du Metaxytherium, du Miosiren et du Felsinotherium.

La région pariéto-frontale est large et déprimée; les crêtes temporales sont minces et très écartées l'une de l'autre (o<sup>m</sup>, o55 dans la partie la plus serrée), caractère constant qui se retrouve et s'exagère même dans les Felsinotherium italiens. Au contraire, ces crêtes sont en bourrelets épais et presque contigus dans leur milieu chez le Metaxytherium fossile et plus encore chez l'Halitherium Schinzi. Nous verrons quel parti on peut tirer de ce caractère pour l'étude des affinités et de la phylogénie des Siréniens fossiles.

La mandibule est courte et ramassée, très dilatée en avant et en arrière, mais encore très haute au niveau de la région des molaires. Son profil inférieur forme un cintre régulier presque semi-circulaire. Une structure semblable se retrouve chez les Felsinotherium et chez le Dugong, qui exagère encore ce caractère de raccourcissement et de hauteur de la branche horizontale. Au contraire, chez l'Halitherium et chez la Rhytine, la branche horizontale est plus longue et moins élevée et son profil inférieur presque rectiligne.

La dentition comprend: à la mâchoire supérieure, une paire d'incisives antérieures en forme de défense comme chez le Dugong et quatre molaires en place (3 M. et 1 P.), de grandeur décroissante d'arrière en avant; et en outre, les alvéoles à demi effacés d'une autre prémolaire devenue caduque à l'état adulte.

A la mandibule, notre pièce porte sur le plan incliné rugueux de la symphyse plusieurs paires de cavités alvéoliformes pour des incisives rudimentaires et sur la branche horizontale trois molaires en place précédées de l'alvéole d'une petite prémolaire.

Le nombre total des molaires était donc de 5/4; c'est aussi la formule dentaire du *Felsinotherium Forestii* italien.

Les sept vertèbres cervicales sont toutes libres. Il existe vingt vertèbres dorsales, deux lombaires, une vertèbre sacrée portant une petite empreinte pour l'attache de l'os du bassin; enfin un nombre indéterminé de caudales, dont les seize premières sont en place sur notre squelette. Les côtes sont

massives et de structure pierreuse, donnant à l'animal une largeur transverse extraordinaire de o<sup>m</sup>, 66.

Le bassin, rudimentaire, est représenté par un seul os qui répond à la fois à l'os iliaque et à l'os ischion; il n'y a pas de cavité cotyloïde, mais quelques rugosités parallèles représentent l'emplacement de cette cavité disparue.

Affinités et phylogénie. — Par ses caractères craniens : crâne allongé, large et déprimé en dessus, à crêtes pariétales minces et subparallèles; par sa mandibule courte, ramassée, très haute, à profil inférieur curviligne; par sa formule dentaire 5/4 molaires, le Sirénien de Montpellier est tellement semblable, sauf la taille beaucoup plus petite (crâne 37cm au lieu de 62cm) au Felsinotherium Forestii du Pliocène d'Italie qu'il n'y a aucun doute sur le rattachement au même genre de notre espèce que je désignerai désormais sous le nom de Felsinotherium Serresi, sp. de Christol, ainsi du reste que l'avait déjà soupçonné M. Capellini. On peut dire que le F. Serresi n'est qu'une réduction du F. Forestii, et nous avons là les premiers éléments d'un rameau phylétique à taille progressivement croissante, depuis le vieux Pliocène de Montpellier jusqu'aux sables astiens supérieurs du Bolonais et de la Toscane.

Nous avons à nous demander quels ont pu être les descendants de ce rameau jusqu'à l'époque actuelle et ses ancêtres dans les temps miocènes.

Parmi les formes actuelles, le Dugong ou Halicore de la mer Rouge et de la région indo-pacifique présente d'incontestables ressemblances avec les Felsinotherium dans le type général du crâne et de la mandibule; mais les différences sont importantes : la région intermaxillaire est plus renflée et à direction plus incurvée en bas; le crâne est plus raccourci, les crêtes pariétales plus épaisses et plus saillantes; les os du nez ont disparu; la mandibule est encore plus courte et plus haute dans sa branche horizontale; les molaires, en voie de disparition, sont réduites à des sortes de chevilles plates, uniradiculées; les côtes sont plus minces, formées d'un tissu spongieux et non pierreux; le bassin est plus réduit et de forme toute différente; ensin la taille est sensiblement plus petite même que celle du F. Serresi. Pour toutes ces raisons, il paraît impossible que le Dugong puisse être un descendant direct des gigantesques Felsinotherium pliocènes, et il convient plutôt d'y voir un petit rameau parallèle, ayant divergé du rameau Felsinotherium au moins depuis le Miocène et ayant acquis des caractères un peu particuliers par suite de son isolement géographique.

Quant à la Rhytina Stelleri, le gigantesque Sirénien aujourd'hui éteint des côtes du Kamchatka, il serait tout à fait logique, à cause justement de cette énorme taille, de le considérer comme la forme terminale du rameau Felsinotherium. Le crâne de la Rhytine, par sa forme allongée, ses crêtes pariétales minces et écartées, son intermaxillaire allongé et peu recourbé en bas, se prêterait assez bien à cette hypothèse, malgré la réduction totale des molaires, qui pourrait être considérée comme un caractère adaptatif de spécialisation. Mais la mandibule est assez différente: par sa branche horizontale peu élevée, presque droite, à profil inférieur à peine incurvé, par le trou mentonnier rejeté très en arrière au lieu d'être placé très en avant dans la région dilatée de l'os. De semblables divergences doivent obliger à une grande prudence dans le rattachement trop direct de la Rhytine aux Felsinotherium, surtout en l'absence de documents intermédiaires aux époques pliocène supérieure et pléistocène.

Si l'on essaye maintenant de remonter le rameau phylétique des Felsinotherium jusque dans les temps miocènes, il faut tout d'abord éliminer de cette filiation le Miosiren du Miocène supérieur de Belgique et le Metaxytherium fossile du Miocène moyen de l'Anjou, l'un et l'autre beaucoup trop grands pour représenter les formes ancestrales du F. Serresi. Leurs caractères craniens et dentaires sont d'ailleurs très différents, ainsi que cela sera établi dans un Mémoire détaillé.

Par contre, on connaît déjà dans le Miocène moyen et inférieur quelques fragments craniens malheureusement trop incomplets, qui par leurs dimensions réduites, par la forme plate et large du dessus du crâne, par l'écartement des crêtes pariétales, paraissent bien pouvoir représenter les mutations ascendantes directes des Felsinotherium pliocènes. Je signalerai dans le Miocène moyen (Helvétien) des Landes une calotte cranienne faisant partie du musée de Mont-de-Marsan et aimablement communiquée par M. Dubalen; ce crâne est un peu plus petit que celui de l'espèce de Montpellier et ses crêtes pariétales sont tout à fait semblables. Plus bas, dans le Burdigalien, je pense qu'il faut rapporter au même rameau la calotte cranienne du Metaxytherium Christoli de Linz (Basse-Autriche) et peut-être aussi celle du Metaxytherium Krahuletzi d'Eggenburg. Enfin il semble que la calotte cranienne du Muschelsandstein d'Argovie, décrite par v. Meyer sous le nom d'Halianassa Studeri, n'est pas non plus bien éloignée du même groupe.

Ainsi on peut suivre dès maintenant, depuis le début du Miocène jusque presque à la fin du Pliocène et peut-être même jusqu'à la Rhytine actuelle, un premier rameau phylétique des Siréniens, formé d'une série de mutations à taille régulièrement croissante, suivant la loi générale que j'ai essayé de mettre en lumière, et aboutissant aux formes géantes des Felsinotherium d'Italie ou même à la Rhytine. Il est malheureusement impossible, faute de documents, de pouvoir remonter plus loin ce rameau à travers l'Oligocène et l'Éocène. Je me propose dans un travail d'ensemble de rechercher par la même méthode les autres rameaux phylétiques des Siréniens, pour tenter d'éclairer l'histoire phylogénique encore si obscure de ce curieux groupe de Mammifères marins.

- M. Eugène Simon, Correspondant de l'Académie, fait hommage de son Livre: Les Arachnides de France, Tome VI, 1re partie.
- M. H.-G. Zeuthen, Correspondant de l'Académie, fait également hommage d'un Ouvrage intitulé: Lehrbuch der abzählenden Methoden der Geometrie.

### ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un de ses Membres, qui devra occuper, dans la deuxième Section de la Commission technique de la Caisse des Recherches scientifiques, la place vacante par le décès de M. Ph. van Tieghem.

M. A. LACROIX réunit la majorité des suffrages.

### CORRESPONDANCE.

- M. JACQUES LOEB, élu Correspondant pour la Section d'Anatomie et Zoologie, adresse des remercîments à l'Académie.
- MM. A. CLAUDE, JEAN PERRIN adressent des remercîments pour les distinctions que l'Académie a accordées à leurs travaux.

- M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :
  - 1º JEAN ESGARD. Les pierres précieuses.
  - 2° Le 26° Bulletin de la Société d'Histoire naturelle d'Autun.
- 3° Le rôle des Mathématiques dans les sciences de l'ingénieur, par MAURICE D'OCAGNE. (Présenté par M. P. Appell.)
- 4° FRITZ SARASIN et JEAN ROUX. Nova Caledonia: Recherches scientifiques en Nouvelle-Calédonie et aux îles Loyalty. (Présenté par M. Ed. Perrier.)
- 5° Les progrès récents de l'Astronomie (VI, année 1912), par Paul Stroobant. (Présenté par M. H. Deslandres.)

ASTRONOMIE. — Observations et remarques sur la comète Kritzinger (1914 a), faites à l'Observatoire de Besançon, avec l'équatorial coudé. Note de M. P. CHOFARDET, présentée par M. B. Baillaud.

Dates.	Temps moven			Nombre de	A-cension droite	Lua funt	Dist walling	Y . C	
1914.	de Besançon.	ΔA	ΔŒ.	compar.	apparente.	parallaxe.	Dist. polaire apparente.	Log. fact. parallaxe.	
Majaa	h m s	3 38	_ ′ ″	0.10	19.56.25,84	0.650	54. 26. 42,0	$0.568_{n}$	
	_			-	•			,	
Juin 17	10.41.11	-1.17,12	+6.50,0	12.12	21.38.21,61	$9,741_{n}$	45.41. 2,8	$0,584_n$	2
» 20	10.29.55	+2.40,42	-0.58,3	9:12	21.47. 9,39	$9,745_{n}$	45.24.25,2	$0.596_n$	3

## Positions des étoiles de comparaison pour 1914,0.

*•	Gr.	Ascension droite moyenne.	Réduction au jour.	Dist. polaire moyenne.	Réduction au jour.	Autorités.
I	7,5	19.53.12,64	+1,82	54.26.28,5	+15,6	8855 A.G. Lund.
2	8,3	21.39.36,84	+1,89	45.34. 4,9	+ 7,9	15890 A.G. Bonn.
3	8, г	21.44.27,00	+1,97	45.25.16,5	+ 7,0	15982 A.G. Bonn.

Remarques. — Le 22 mai, la comète apparaît de 10,5 grandeur, la tête circulaire a de 30" à 40" de diamètre; le noyau, central, est peu visible.

Le 17 juin, la comète est de 9° grandeur; sa chevelure, toujours ronde, mesure 2' de diamètre; la condensation est bien prononcée, quoique peu lumineuse.

Le 20 juin, la comète est moins brillante que le 17 juin, mais il est vrai que le ciel est nébuleux.

Le but de cette Note est de signaler surtout les fluctuations survenues dans l'éclat de cette comète. D'après les éléments, A. N., nº 4739, la comète, s'éloignant de la Terre depuis le 10 mai environ et ayant passé au périhélie le 4 juin, devrait normalement diminuer d'éclat. C'est ce qui a été constaté jusque vers le 22 mai, puisque la

comète avait déjà diminué d'une bonne grandeur sur les observations précédentes; puis il y a en recrudescence d'éclat pour passer de la 10,5 à la 9<sup>e</sup> grandeur actuelle.

L'estimation visuelle de l'éclat d'une comète, peu lumineuse, est évidemment liée à l'état local du ciel, mais les remarques ci-dessus se vérifient par les observations faites à Uccle: M. Van Biesbroeck, après avoir constaté une grande diminution d'éclat le 15 mai, fut frappé, le 3 juin, par une augmentation inattendue, puisqu'il estime, ce jour-là, l'éclat de la comète égale à 8,5.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur une propriété des polynomes de Bernoulli. Note de M. Ch.-H. Müntz, présentée par M. Émile Picard.

La série trigonométrique

$$\varphi_k(x) \equiv \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos 2 \, n \, \pi \, x}{n^{2k}}$$

représente dans l'intervalle  $0 \le x \le x$  un polynome pair  $P_k(x)$  de degré 2k, étroitement lié au polynome correspondant  $S_{2k-1}(x)$  de Bernoulli, dont il se déduit facilement par une transformation linéaire (voir, par exemple, la Correspondance d'Hermite-Stieltjes, t. I, p. 392).

On peut énoncer la proposition suivante :

Chaque fonction f(x), continue dans l'intervalle 0...1, peut être approchée dans cet intervalle indéfiniment et uniformément par des combinaisons linéaires des fonctions  $P_0(x) = 1$ ,  $P_{k_1}(x)$ , ...,  $P_{k_N}(x)$ , ..., les indices entiers croissants  $k_1, \ldots, k_N, \ldots$  étant absolument quelconques.

On peut évidemment remplacer dans l'énoncé de cette proposition les polynomes  $P_k(x)$  par les polynomes de Bernoulli  $S_{2k-1}(x)$  eux-mêmes. Mais ajoutons qu'il n'en est pas ainsi, même dans le cas classique de la représentation approchée par les puissances entières, si l'on se borne à un système infini arbitraire de ces puissances

$$x^0 = 1, \qquad x^{k_1}, ..., x^{k_N}, ...;$$

comme nous le prouverons ailleurs; la condition nécessaire et suffisante consiste alors dans la divergence de la série  $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{k_n}$ .

Démonstration. — Les polynomes  $P_0(x)$ ,  $P_1(x)$ ,  $P_2(x)$ , ... étant de degré croissant, de 1 à 1 en  $x^2$ , on peut représenter  $x^{2k}$  linéairement par

 $P_0(x)$ ,  $P_1(x)$ , ...,  $P_k(x)$ . Chaque fonction continue pour  $0 \le x \le 1$  pouvant être approchée dans cet intervalle par les puissances entières (non négatives) de  $x^2$ , il suffira de démontrer la possibilité d'une représentation approchée d'un polynome fondamental quelconque  $P_{k_0}(x)$  par un système arbitrairement choisi  $P_{k_1}(x)$ ,  $P_{k_2}(x)$ , ...,  $P_{k_n}(x)$ , ... Or considérons le système infini d'équations linéaires homogènes:

$$\phi_{k_1}(x) \equiv \frac{x_1}{1^{2k_1-1}} + \frac{x_2}{2^{2k_1-1}} + \dots + \frac{x_n}{n^{2k_1-1}} + \dots = 0,$$

$$\phi_{k_N}(x) \equiv \frac{x_1}{1^{2k_N-1}} + \frac{x_2}{2^{2k_N-1}} + \dots + \frac{x_n}{n^{2k_N-1}} + \dots = 0.$$

D'après un théorème connu de la théorie des séries de Dirichlet, il n'est pas possible de satisfaire à ces équations par des valeurs des  $x_n$  qui ne soient pas toutes nulles. D'après un autre théorème, dû à M. E. Schmidt (Rendiconti, t. XXV, Palermo, 1908) et applicable au système (A) en question, la somme des carrés des coefficients dans chaque équation étant convergente, un vecteur nouveau quelconque, par exemple

$$\varphi_{k_0}(x) \equiv \frac{x_1}{1^{2k_0-1}} + \frac{x_2}{2^{2k_0-1}} + \ldots + \frac{x_n}{n^{2k_0-1}} + \ldots$$

appartiendra maintenant à l'espace défini par les vecteurs donnés.

On aura alors (loc. cit.), pour un vecteur perpendiculaire  $p_N$  formé avec des constantes réelles convenables  $\alpha_n^{(N)}$  et d'un indice N suffisamment grand,

$$p_{N} \equiv \varphi_{k_0} - \alpha_1^{(N)} \varphi_{k_1} - \ldots - \alpha_N^{(N)} \varphi_{k_N} \equiv \sum_{n=1}^{\infty} c_n x_n; \qquad \sum_{n=1}^{\infty} c_n^2 < \delta^2,$$

la quantité donnée positive δ² étant aussi petite qu'on le voudra. Si l'on regarde maintenant le système

$$\varphi_{k_0}(x) \equiv \frac{\cos 2\pi x}{1^{2k_0}} + \frac{\cos 4\pi x}{2^{2k_0}} + \dots + \frac{\cos 2n\pi x}{n^{2k_0}} + \dots = P_{k_0}(x), 
\varphi_{k_1}(x) \equiv \frac{\cos 2\pi x}{1^{2k_1}} + \frac{\cos 4\pi x}{2^{2k_1}} + \dots + \frac{\cos 2n\pi x}{n^{2k_1}} + \dots = P_{k_1}(x), 
\varphi_{k_1}(x) \equiv \frac{\cos 2\pi x}{1^{2k_1}} + \frac{\cos 4\pi x}{2^{2k_1}} + \dots + \frac{\cos 2n\pi x}{n^{2k_1}} + \dots = P_{k_1}(x), 
\vdots$$
C. R., 1914, 1° Semestre. (T. 158. N° 25.)

on aura, avec les mêmes constantes  $\alpha_n^{(N)}$ , les relations identiques

$$\begin{split} \mathrm{P}_{k_0}(x) &= \alpha_1^{\mathrm{N}} \mathrm{P}_{k_1}(x) - \ldots - \alpha_N^{\mathrm{N}} \, \mathrm{P}_{k_N}(x) \, = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \frac{\cos 2 \, n \, \pi \, x}{n} \, ; \\ |\, \mathrm{P}_{k_0}(x) - \alpha_1^{\mathrm{N}} \mathrm{P}_{k_1}(x) - \ldots - \alpha_N^{\mathrm{N}} \mathrm{P}_{k_N}(x) \, |^2 & \leq \sum_{1}^{\infty} c_n^2 \sum_{1}^{\infty} \left( \frac{\cos 2 \, n \, \pi \, x}{n} \right)^2 \leq \hat{o}^2 \frac{\pi^2}{6}, \end{split}$$
C. Q. F. D.

D'après les théorèmes de M. Schmidt (Rendiconti, t. XXV, Palermo, 1908), on peut, en s'appuyant sur le système (B), approcher les fonctions  $\cos 2\pi x$ , ...,  $\cos 2n\pi x$ , ... à l'aide des polynomes  $P_{k_1}(x)$ ,  $P_{k_2}(x)$ , ...,  $P_{k_3}(x)$ , .... Mais on peut approcher aussi la constante  $P_0(x) = 1$  dans tout intervalle  $0 \ldots a < 1$  (non plus pour a = 1) par les  $\cos 2n\pi x$ . Il sera donc possible de donner une représentation approchée de toute fonction continue dans l'intervalle  $0 \ldots a < 1$ , au moyen de chaque système infini, contenu dans l'ensemble des polynomes  $P_4(x)$ ,  $P_2(x)$ , ...,  $P_N(x)$ , ..., sans avoir recours à la constante  $P_0$ .

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur une équation fonctionnelle. Note de M. C. Popovici, présentée par M. Émile Picard.

1. Considérons l'équation fonctionnelle

(1) 
$$f(x) = P(x)f(\beta x) + \lambda \int_0^x f(s) k(x, s) ds = Q(x),$$

qui a servi à M. Picard pour déterminer l'intégrale d'une équation aux dérivées partielles du second ordre qui prend des valeurs données sur deux courbes données.

M. Picard a démontré (') que cette équation admet une solution qui, pour x = 0, prend une valeur a et n'en admet qu'une, avec les conditions: P(0) = 1, le produit  $\Pi_n(x) = P(x) \dots P(\beta^n x)$  admet une limite  $\pi(x)$  pour  $n = \infty$ , Q(x) s'annule pour x = 0 et admet une dérivée; aucune autre condition n'est imposée aux fonctions données et à la fonction inconnue.

Le but de cette Note est de montrer qu'il existe une infinité de solutions qui prennent la valeur donnée pour x = 0, et qui ont échappé, par leur

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 1907, 13 mai 1907.

nature même, à la méthode des approximations successives. Dans le cas où  $\Pi_n(x)$  est *divergent*, on peut former aussi une infinité de solutions convergentes.

2. On peut satisfaire à l'équation (1) par une fonction holomorphe (1) en  $\lambda$ :

(2) 
$$f(x) = f_0(x) + \lambda f_1(x) + \ldots + \lambda^n f_n(x) + \ldots,$$

 $f_n(x)$  étant des solutions des équations fonctionnelles de même forme

(3) 
$$f_n(x) - P(x) f_n(\beta x) = Q_n(x),$$

avec

(3') 
$$Q_0(x) = Q(x), \qquad Q_n(x) = -\int_0^x f_{n-1}(x) k(x,s) ds.$$

L'équation (3) peut s'écrire

(4) 
$$f_n(x) = f_n(\beta^p x) \prod_{p=1}^{k=p} \prod_{k=0} \prod_{k=1}^{k=p} \prod_{k=1}^{k$$

On aura l'intégrale cherchée, convergente (2), en prenant

(5) 
$$f_0(x) = a \Pi(x) + \sum_{k=0}^{k=\infty} \Pi_{k-1}(x) Q(\beta^k x),$$

et dans les autres équations  $f_n(o) = o$ ,  $p = \infty$ .

3. Outre cette solution connue, nous pouvons en donner une infinité d'autres, formées de la manière suivante : ajoutons à chaque solution des équations (3) une solution de ces équations qui correspond, pour  $Q_n(x) = 0$  par exemple, à

(6) 
$$\varphi_n(x) = a_n [e^{\alpha_n(x)} - 1] \Pi(x).$$

οù

(7) 
$$\alpha_n(x) = \sum_{k=-\infty}^{k=+\infty} \gamma_n(\beta^k x),$$

<sup>(1)</sup> Il existe aussi des solutions méromorphes que nous laisserons de côté pour le moment.

<sup>(2)</sup> Voir loc. cit.

et  $\gamma_n(x)$  peut être une fonction de la forme que voici :

(8) 
$$\gamma_n(x) = \frac{A_n(x)}{B_n(x)},$$

où  $A_n$  et  $B_n$  sont deux polynomes arbitraires, dont  $B_n$  de degré supérieur à  $A_n$ , et n'ayant pas de racines réelles, et  $A_n(o) = o$ ;  $\alpha_n(x)$  sera ainsi une série convergente, d'une manière non uniforme, n'ayant pas de pôles sur l'axe réel, et s'annulant pour x = o. Les coefficients arbitraires  $\alpha_n$  étant choisis de manière que  $\sum \lambda^n \varphi_n(x)$  soit convergente, les intégrales successives (3') seront alors elles-mêmes convergentes, je veux dire de telle manière que la série (2) reste convergente pour toute valeur de  $\lambda$ .

4. Lorsque  $\Pi_n(x)$  est divergent et tend vers zéro, toutes les solutions qui proviennent des formes (6) s'annulent [et aussi toutes les expressions (5), donc toutes les intégrales se confondent, quel que soit a]. Nous pouvons néanmoins former des solutions, qui conviennent également pour le cas où  $\Pi(x)$  est convergent, en prenant

(9) 
$$\varphi_n(x) = \gamma_n(x) + \sum_{k=1}^{k=\infty} \gamma_n(\beta^k x) \Pi_k(x) + \gamma_n(\beta^{-k} x) \Pi_{-k}(x),$$

 $\gamma_n(x)$  étant une fonction arbitraire,  $\frac{1}{\Pi_{-k}(x)} = P(\beta^{-1}x)...P(\beta^{-k}x)$ . Lorsque  $\Pi(x)$  est convergent, il suffit de prendre pour  $\gamma_n(x)$  une forme (8) pour que  $\varphi_n(x)$  soit convergent. Lorsque  $\Pi_k(x)$  et  $\Pi_{-k}(x)$  tendent vers zéro, il suffit que  $\gamma_n(x)$  soit limité de  $-\infty+...+\infty$ . Soit, par exemple,  $P(x) = \left(1 - \frac{1}{Lx - \alpha}\right)^r$ , on a

$$P(o) = \mathfrak{l}, \qquad \lim \Pi_k(x) = o,$$
 
$$\lim \Pi_{-k}(x) = o \qquad \text{pour} \qquad k = \infty \qquad \text{($L$ logarithme népérien)}.$$

Si  $\gamma(x)$  est limité, la série (9) sera convergente si r > 1. Cette série n'aura pas de pôles sur l'axe réel si  $\alpha$  est imaginaire; elle sera convergente aussi

pour x = 0 si la série à double sens  $\sum_{k=-\infty} \gamma_n(\beta^k x)$  a une valeur pour x = 0, par exemple si  $\gamma_n(x) = \frac{x}{1+x^2}$ , on aura  $\varphi_n(0) = 0$ .

5. Si nous envisageons encore le cas où la solution de M. Picard est divergente, soit à cause de la fonction Q(x), soit à cause des produits

 $\Pi_n(x)$  (lorsqu'ils grandissent indéfiniment), on peut ajouter successivement à chaque fonction  $f_n(x)$  une fonction  $\varphi_n(x)$  de manière que la série nouvelle ait une limite pour  $n=\infty$ . On pourrait ainsi former une infinité de solutions convergentes. Ces résultats peuvent être étendus à l'équation de Fredholm. On voit ainsi l'importance de ces fonctions  $\varphi$ , qui n'ont pas été signalées jusqu'à présent, et qui pourtant sont des solutions spécifiques des équations fonctionnelles.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur la distribution des nombres premiers. Note de M. J.-E. Littlewood, présentée par M. J. Hadamard.

1. M. E. Schmidt a établi l'existence d'un nombre positif K, tel que

(1) 
$$\mathbf{II}(x) - \mathbf{L}ix + \frac{1}{2}\mathbf{L}i\sqrt{x} < -\mathbf{K}\frac{\sqrt{x}}{\log x}, \qquad > \mathbf{K}\frac{\sqrt{x}}{\log x},$$

pour des valeurs indéfiniment croissantes de x.

D'autre part, dans l'hypothèse de Riemann sur les racines de  $\zeta(s)$ , on a

(2) 
$$\mathbf{II}(x) - \mathbf{L}ix = O(\sqrt{x}\log x).$$

Il reste entre (1) et (2) une lacune que je me propose maintenant de diminuer en remplaçant les inégalités (1) par

(3) 
$$\mathbf{H}(x) - \mathbf{L}i(x) < -\mathbf{K} \frac{\sqrt{x} \log \log \log x}{\log x}, \qquad > \mathbf{K} \frac{\sqrt{x} \log \log \log x}{\log x}$$

Il en résulte évidemment que l'inégalité  $\Pi(x) < \text{Li}x$ , présumée par divers auteurs pour des raisons empiriques, ne saurait subsister pour toute valeur assez grande de x.

Les inégalités (3) sont équivalentes aux suivantes :

(4) 
$$\psi(x) - x < -K\sqrt{x}\log\log\log x, \qquad > K\sqrt{x}\log\log\log x,$$

 $\psi(x)$  étant la fonction connue de Tchebichef. Je vais démontrer (4) en supposant vérifiée l'hypothèse de Riemann. Dans le cas contraire, on sait déjà plus.

Je pose  $\eta = \log x$ , et je désigne par

$$\frac{1}{2} \pm i\gamma_1, \qquad \frac{1}{2} \pm i\gamma_2, \qquad \dots, \qquad \text{où} \qquad 0 < \gamma_1 \leq \gamma_2 \leq \dots$$

les zéros complexes de  $\zeta(s)$ . On sait ( $^{i}$ ) que

(5) 
$$\frac{\psi(x) - x}{\sqrt{x}} = -2\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \gamma_n \eta}{\gamma_n} + O(1),$$

(6) 
$$\frac{\psi(x) - x}{\sqrt{x}} = -2\sum_{\gamma_n \le T} \frac{\sin \gamma_n \eta}{\gamma_n} + O(\tau).$$

uniformément pour  $T > x^2$ ,

(7) 
$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \gamma_n \tau_n}{\gamma_n} = O(\eta^2).$$

$$\gamma_n = g(n) + O(1)$$

où  $t = g(T) \sim \frac{2\pi T}{\log T}$  est la fonction inverse de

$$T = \frac{t \log t}{2\pi} - \frac{(1 + \log 2\pi)t}{2\pi}.$$

2. Lemme. — Soit  $\eta_0$  un nombre positif quelconque, et

$$f(z) = f(\xi + i\eta) = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{e^{-\gamma_{n}(\xi + i\eta)}}{\gamma_{n}}.$$

Il y a des valeurs de z telles que o  $<\xi = 1, \eta > \eta_0$ , et

$$-\operatorname{I} f(z) = \sum_{1}^{\infty} \frac{\sin \gamma_n \eta}{\gamma_n} e^{-\gamma_n \xi} < -\operatorname{K} \log \log \eta, \quad > \operatorname{K} \log \log \eta.$$

Je considère, par exemple, la seconde inégalité. On démontre en premier lieu que

(9) 
$$-I f(\xi + i\xi) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \gamma_n \xi}{\gamma_n} e^{-\gamma_n \xi} \sim A \log \frac{1}{\xi} \qquad (A > 0),$$

quand ξ tend vers zéro. Ceci se déduit, en effet, par un raisonnement élémentaire, de la formule

$$f(\xi+i\xi) = \int_1^{\infty} \frac{e^{-(\xi+i\xi)g(n)}}{g(n)} dn + O \int_1^{\infty} \frac{e^{-\xi g(n)}}{g(n)} \left(\xi + \frac{1}{n}\right) dn,$$

conséquence de (8). On peut tirer aussi de (8) l'existence d'un a > 0,

<sup>(1)</sup> On trouvera des formules équivalentes à (5), (6) et (7) dans le Handbuch de M. Landau, p. 365, 387, 388.

tel que

(10) 
$$\sum_{\gamma_n \xi > a} \frac{e^{-\gamma_n \xi}}{\gamma_n} < \frac{1}{4} A \log \frac{1}{\xi}.$$

Maintenant je fais application d'un théorème connu de Kronecker, dont M. H. Bohr a reconnu le premier l'importance capitale dans la théorie des séries de Dirichlet. Soit  $(x) = |x - \{x\}|$ , où |x| est l'entier le plus rapproché de x. Il y a, d'après le théorème de Kronecker, un T tel que

$$\tilde{} \quad \eta_0 \! < \! T \! < \! \eta_0 \! \left( \frac{1}{\xi} + \! 1 \right)^{\! N} \qquad \text{et} \qquad \! \left( \frac{\gamma_n T}{2 \, \pi} \right) < \! \xi$$

pour  $n \le N$ . Je choisis  $N = \frac{a}{\xi}$ ,  $\eta = T + \xi$ ; alors on a, d'après (10),

$$\begin{split} |\operatorname{I} f(\xi+i\eta) - \operatorname{I} f(\xi+i\xi)| & \leq \sum_{1}^{N} \frac{|\sin\gamma_{n}\eta - \sin\gamma_{n}\xi|}{\gamma_{n}} + 2\sum_{N+1}^{\infty} \frac{e^{-\gamma_{n}\xi}}{\gamma_{n}} \\ & < 2\pi N\xi + \left(\frac{1}{2}A + \varepsilon\right) \log \frac{1}{\xi} < 2\pi a + \left(\frac{1}{2}A + \varepsilon\right) \log \frac{1}{\xi}. \end{split}$$

Donc

$$-\operatorname{I} f(\xi + i\eta) > \operatorname{K} \log \frac{\mathrm{I}}{\xi}.$$

Mais

$$\eta < \xi + \eta_0 \left(\frac{1}{\xi} + 1\right)^{\frac{\alpha}{\xi}},$$

et (11) subsiste pour des valeurs arbitrairement petites de  $\xi$ ; d'où résulte facilement l'inégalité du lemme.

3. Il suffit donc, pour établir les relations (3), de faire voir qu'une supposition, telle que

$$\psi(x) - 1 < \delta \sqrt{x} \log \log \log x$$

pour tout  $\delta > 0$  et  $x > x_0(\delta)$ , comporte une contradiction avec notre lemme.

En faisant usage de (6) et (7), on démontre l'existence d'une courbe C ou  $\xi = \xi(\eta)$ , où  $\xi(\eta)$  est positive, continue et décroissante, telle que

$$\left|\sum_{n} \frac{\sin \gamma_n \eta}{\gamma_n} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \gamma_n \eta}{\gamma_n} e^{-\gamma_n \xi_n}\right| < K$$

pour o  $< \xi \le \xi(\eta)$ . De (5), (12) et (13), on tire

$$-\operatorname{I} f(z) < \partial \log \log \eta \qquad [\eta > \eta_0(\partial)]$$

uniformément dans le domaine o  $<\xi \leq \xi(\eta)$ . Posons

$$g(z) = e^{if(z)}(\log z)^{-2\delta}.$$

On a g(z) = O(1) sur C et sur la droite  $\xi = 1$ . On a, de plus, d'après (5), (6), (7) et (8),

$$\left|\sum_{1}^{n}\frac{\sin\gamma_{\nu}\eta_{\nu}}{\gamma_{\nu}}\right|=O(\eta^{2})$$

uniformément en n; d'où l'on tire

$$|If(z)| = O(\eta^2), \quad g(z) = e^{0i\eta^2}.$$

uniformément dans le domaine  $\xi(\eta) \le \xi \le 1$ . Enfin, par une extension légère d'un théorème connu de M. Lindelöf, on trouve

$$g(z) = O(1), -I f(z) < 3 \delta \log \log \eta$$

pour  $0 < \xi \le 1$  et  $\eta > \eta_0(\delta)$ , ce qui donne une contradiction avec le lemme du paragraphe 3.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur les équations intégro-différentielles. Note de M. Ludwig Schlesinger, présentée par M. J. Hadamard.

En appliquant le principe de M. Volterra aux équations différentielles linéaires

(1) 
$$\frac{dX_k}{dz} = \sum_{\lambda=1}^n X_{\lambda} a_{\lambda k} \qquad (k-1, 2, ..., n),$$

c'est-à-dire en faisant tendre le nombre n vers l'infini, de manière que les indices  $\lambda$ , k deviennent des variables réelles continues entre o et  $\iota$ , on parvient à l'équation intégro-différentielle linéaire

(2) 
$$\frac{dX(z|k)}{dz} = \int_0^1 X(z|\lambda) a(z|\lambda,k) d\lambda.$$

La résolution de cette équation, pour le domaine complexe de la variable z, conduit à une théorie analytique entièrement nouvelle, qui présente de grandes analogies, mais aussi des différences essentielles avec cette théorie des systèmes (1) que j'ai développée dans mes travaux des dernières années, en suivant la voie ouverte par M. Volterra. Je voudrais indiquer ici quelques-uns des résultats que j'ai obtenus, relatifs aux équations de la forme (2); un Mémoire étendu sur ce sujet va paraître prochainement dans un autre Recueil.

Soit  $a(z|\lambda, k)$  une fonction monogène de z pour chaque point du champ  $o \le \lambda \le r$ ,  $o \le k \le r$ , et supposons que le développement de Taylor de cette fonction, dans le domaine d'une valeur régulière z, soit uniformément convergent à l'intérieur du carré  $o \le \lambda \le r$ ,  $o \le k \le r$ . A côté de l'équation (2), définissant un segment de fonctions X(z|k), il convient de considérer l'équation associée

(3) 
$$\frac{dY(z|i,k)}{dz} = a(z|i,k) + \int_{0}^{1} Y(z|i,\lambda) a(z|\lambda,k) d\lambda,$$

dont la solution dépend des deux paramètres réels i et k. Si, pour  $|z-z_0| < R$ , le coefficient a(z|i,k) est holomorphe, la solution y(z|i,k) qui s'annule pour  $z=z_0$  est holomorphe dans le même domaine. Le déterminant de Fredholm de y(z|i,k) satisfait à l'équation

$$\frac{d \log \det y(z|i,k)}{dz} = \int_0^1 a(z|\lambda,\lambda) d\lambda;$$

il est donc différent de zéro tant que a(z|i,k) reste holomorphe. L'équation intégrale de Fredholm

$$\psi(i) = \varphi(i) + \int_0^1 y(z \mid i, \lambda) \varphi(\lambda) d\lambda$$

est donc résoluble; soit  $\eta(z|i,k)$  le noyau résolvant. Alors  $\eta(z|i,k)$  satisfait à l'équation *adjointe* de (3), et le coefficient de (3) est déterminé par la formule

$$a(z|i,k) = \frac{dy(z|i,k)}{dz} + \int_0^1 \eta(z|i,k) \frac{dy(z|\lambda,k)}{dz} d\lambda.$$

La solution générale de (3) s'obtient à l'aide de la formule

(4) 
$$Y(z|i,k) = c(i,k) + y(z|i,k) + \int_0^1 c(i,\lambda) y(z|\lambda,k) d\lambda,$$

c(i, k) étant un champ de constantes, c'est-à-dire une fonction arbitraire continue des variables réelles i, k, dont le déterminant de Fredholm ne

s'évanouit pas, et la solution générale de (2) est donnée par la formule

(5) 
$$X(z|k) = v(k) + \int_0^1 v(\lambda) y(z|\lambda, k) d\lambda,$$

où c(k) est une fonction arbitraire continue de k. La solution (4) de l'équation (3) correspond à une matrice intégrale  $y_{ik}$  du système (1); la solution (5) de l'équation (2), au contraire, à la solution générale  $y_k$  de (1).

Le cas, où le coefficient a(z|i,k) est indépendant de z, a été étudié déjà par M. Volterra (1). L'illustre géomètre obtient pour ce cas la solution

$$W[z \mid a(i,k)] = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{z^{\nu}}{\nu!} a^{(\nu)}(i,k),$$

qui est une fonction entière de z, admettant le théorème intégral d'addition

(6) 
$$W[z+u|a(i,k)] = W[z|a(i,k)] + W[u|a(i,k)]$$
  
  $+ \int_0^1 W[z|a(i,k)] W[z|a(\lambda,k)] d\lambda.$ 

L'équation du type de Cauchy

(7) 
$$\frac{dV(z|i,k)}{dt} = \frac{a(i,k)}{t} + \int_0^1 V(z|i,k) \frac{a(\lambda,k)}{t} d\lambda$$

admet donc la solution  $W[\log t | a(i, k)]$  qui, lorsque la variable t tourne autour de l'origine, se transforme, en vertu de (6), en

$$W \log t [a(i, k)] + W[2\pi\sqrt{-1} | a(i, k)] + \int_{a}^{1} W[2\pi\sqrt{-1} | a(i, \lambda)] W[\log t | a(\lambda, k)] d\lambda.$$

Si, pour l'équation générale (3), le coefficient a(z|i,k) est uniforme autour du point singulier z=p, si, par exemple, ce point est un pôle de a(z|i,k), la solution y(z|i,k) subira une transformation de la forme (4), lorsque z tourne dans le sens positif autour de p. Il est toujours possible de déterminer a(i,k) de façon qu'on ait

$$W\left[2\pi\sqrt{-1}\,|\,a(i,k)\right]=c(i,k).$$

<sup>(1)</sup> Voir Leçons sur les fonctions de lignes, p. 199; Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, 15 mars 1914, p. 394.

Nous aurons donc la représentation

$$y(z|i,k) = \mathbf{W}[\log(z-p)|a(i,k)] + f(z|i,k)$$
$$+ \int_0^1 \mathbf{W}[\log(z-p)|a(i,\lambda)]f(z|\lambda,k)d\lambda,$$

où f(z|i,k) est uniforme autour du point z=p. Si, en particulier, p est un pôle du premier ordre de a(z|i,k), on aura, après une transformation simple,

 $a(z|i, k) = \frac{a(i, k)}{z - \rho} + F(z|i, k),$ 

F(z|i,k) et f(z|i,k) étant holomorphes pour z=p.

Ce cas correspond donc à une singularité du type de Fuchs. On pourra former aussi des équations intégro-différentielles correspondant aux systèmes linéaires canoniques, et étudier le groupe d'une telle équation. Mais les questions où les racines des équations fondamentales interviennent n'ont pas, en général, d'analogues dans notre nouvelle théorie, parce qu'elles conduisent à la recherche des valeurs caractéristiques des noyaux.

GÉOMÉTRIE. — Sur une méthode géométrique de formation de quelques surfaces réglées d'ordre supérieur. Note de M. R. BARTEL, présentée par M. P. Appell.

Les involutions connues déjà par Desargues ont été étudiées, en ce qui concerne leurs degrés supérieurs, surtout par E. Weyr. L'application de ces études a été jusqu'à présent très restreinte. Il nous a donc paru intéressant d'étudier par cette méthode la construction et la définition de courbes planes et de surfaces réglées.

Prenons deux faisceaux en involution de second ordre:  $W(\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2)$  et  $W'(\alpha_1', \alpha_2', \beta_1', \beta_2')$ . Si par le point W nous menons une conique  $C_1^2$ , les points de son intersection avec les rayons du faisceau W forment une série d'involution  $A_1, A_2, B_1, B_2, \ldots$  De même une série d'involution sera formée par les points d'intersection  $A_1', A_2', B_1', B_2', \ldots$  de la conique  $C_2^2$  passant par le sommet W'. Ses droites  $A_1, A_2 = \alpha$  et  $B_1, B_2 = \beta$  se coupent au point  $S_1', A_2' = \alpha'$  et  $B_1', B_2' = \beta'$  se coupent au point  $S_2', A_2' = \alpha'$  et  $A_1', A_2' = \alpha'$  et  $A_2', A_2' = \alpha'$  se coupent au point  $A_2', A_2' = \alpha'$  et  $A_2', A_2' = \alpha'$  se coupent au point  $A_2', A_2' = \alpha'$  et  $A_2', A_2' = \alpha'$  se coupent au point  $A_2', A_2' = \alpha'$  et  $A_2', A_2' = \alpha'$  se coupent au point  $A_2', A_2' = \alpha'$  et  $A_2', A_2' = \alpha'$  se coupent au point  $A_2', A_2' = \alpha'$  et  $A_2', A_2' = \alpha'$  se coupent au point  $A_2', A_2' = \alpha'$  et  $A_2', A_2' = \alpha'$  se coupent au point  $A_2', A_2' = \alpha'$  et  $A_2', A_2' = \alpha'$  se coupent au point  $A_2', A_2' = \alpha'$  et  $A_2', A_2' = \alpha'$  se coupent au point  $A_2', A_2' = \alpha'$  et  $A_2', A_2' = \alpha'$ 

Coupons les faisceaux W et W' par une conique C² ne passant pas par leurs sommets. Les rayons du premier faisceau coupent alors la conique C² en deux groupes de quatre points  $\overline{A_4}$ ,  $\overline{A_2}$ ,  $\overline{A_3}$ ,  $\overline{A_4}$  et  $\overline{B_4}$ ,  $\overline{B_2}$ ,  $\overline{B_3}$ ,  $\overline{B_4}$  déterminant l'involution de quatrième ordre  $I_4^4$ , qui a six éléments doubles. La courbe d'involution correspondant à cette ponctuelle d'involution est du troisième ordre et se décompose en trois droites, elle est donc d'espèce nulle. De même les rayons du faisceau W' ( $\alpha_1'$ ,  $\alpha_2'$ ,  $\beta_1'$ ,  $\beta_2'$ ) couperont la conique  $C^2$  en deux groupes de points  $\overline{A_4'}$ ,  $\overline{A_2'}$ ,  $\overline{A_3'}$ ,  $\overline{A_4'}$  et  $\overline{B_4'}$ ,  $\overline{B_2'}$ ,  $\overline{B_3'}$ , qui déterminent l'involution  $I_2^4$  du quatrième ordre et d'espèce nulle.

Admettons que les faisceaux  $S(\alpha, \beta, ...)$  et  $S'(\alpha', \beta', ...)$  sont projectifs; alors leur entremise établit une correspondance entre les groupes des ponctuelles d'involutions  $I_4^*$  et  $I_2^*$  sur la conique  $C^2$ , de sorte qu'à chaque ensemble de quatre points de l'involution  $I_4^*$  correspond un seul groupe de quatre points de l'involution  $I_2^*$ . Les ponctuelles d'involutions  $I_4^*$  et  $I_2^*$  que nous définirons comme *projectives*, étant projetées de deux points quelconques T et T' de la conique  $C^2$  des involutions  $I_4^*$  et  $I_2^*$ , donnent deux faisceaux en involution projectifs, de quatrième ordre et d'espèce nulle :

$$\mathrm{T}(a_{1}a_{2}a_{3}a_{4},b_{1}b_{2}b_{3}b_{4})\,\overline{\Lambda}\mathrm{T}'(a_{1}'\,a_{2}'\,a_{3}'\,a_{4}',b_{1}'\,b_{2}'\,b_{3}'\,b_{4}').$$

Menons par les sommets T et T' des droites t et t', qui ne soient pas placées sur le plan de ces faisceaux. Alors les plans  $\Pi_1 = (ta_1)$ ,  $\Pi_2 = (ta_2)$ , ... formeront un faisceau de plans en involution de quatrième ordre et d'espèce nulle, projectif par rapport au faisceau analogue de plans  $\Pi'_1 = (t'a'_1)$ ,  $\Pi'_2 = (t'a'_2)$ , ... placés sur l'axe t', qui ne se rencontre pas avec l'axe t. Le lieu géométrique des droites d'intersection des deux faisceaux de plans est une surface réglée dont l'ordre est le même que celui de la courbe formée par les faisceaux T  $(a_1 a_2 a_3 a_1, \ldots) \overline{\Lambda} T'(a'_1 a'_2 \ldots)$ .

Pour déterminer l'ordre de cette courbe, coupons les faisceaux T et T' par une droite arbitraire m, ne passant pas par leurs centres. Prenons ensuite une conique  $C_0^2$  et projetons sur elle d'un de ses points quelconques P les ponctuelles en involution obtenues sur la droite m. De même nous trouverons les centres d'involutions U et U' des ponctuelles d'involutions obtenues sur  $C_0^2$ . Les points U et U' forment les sommets des faisceaux projectifs en involution de second ordre; les rayons correspondants de ces faisceaux projectifs se couperont en des points d'une certaine courbe, dont l'ordre reste à déterminer. Dans ce but coupons les faisceaux d'involutions de second ordre, dont les sommets sont dans les points U et U', par une droite arbitraire  $m_4$  et projetons les ponctuelles en involution, ainsi obtenues, sur la conique  $C^2$  d'un de ses points arbitraires  $P_4$ . Nous

trouvent sur  $C_3^2$  et sont des centres de deux faisceaux de rayons projectifs, dont les rayons correspondants se couperont en des points sur la conique  $C_4^2$ . Les coniques  $C_4^2$  et  $C_2^2$  se couperont en quatre points qui, projetés du point  $P_4$  sur la droite  $m_4$ , désignent les quatre points d'intersection de la droite  $m_4$ , avec la courbe marquée par les faisceaux U et U' qui, de sorte, est une courbe de quatrième ordre  $C^4$ . La courbe  $C^4$  coupe la conique  $C_0^2$  en huit points qui, étant projetés du point P sur la droite m, donnent huit points d'intersection de cette droite avec la courbe formée par des faisceaux projectifs d'involutions de quatrième ordre ayant pour sommets T et T'. Cette courbe est donc de huitième ordre  $C^8$ .

Au rayon  $\tau_1$  du faisceau  $W(\alpha_1 \alpha_2, \beta_1 \beta_2, \ldots)$  passant par le centre T' correspondent dans le faisceau  $W'(\alpha_1' \alpha_2', \ldots)$  les deux rayons  $\tau_1'$  et  $\tau_2'$ . Le rayon  $\tau_1$  coupe la conique  $C^2$ , non seulement au point T', mais encore au point  $\overline{T_1'}$ . Les rayons  $TT' \equiv t$  et  $TT_1' \equiv r_1$  forment un couple de rayons dans le faisceau T. Les rayons  $\tau_1'$  et  $\tau_2'$  coupent la conique  $C^2$  en quatre points  $\overline{T_1'} \, \overline{T_2'} \, \overline{T_3'} \, \overline{T_4'}$ , qui, réunis au centre T, forment un ensemble de quatre rayons dans ce faisceau. Les rayons t et  $r_1$  couperont cet ensemble de quatre rayons en huit points, dont quatre se confondent avec le point T', qui est ainsi un point quadruple de la courbe de huitième ordre  $C^3$  que nous avons obtenue. On démontre de la même façon que le point T' est aussi un point quadruple d'une courbe  $C^3$ .

Nous pouvons donc conclure par l'énoncé du théorème suivant :

Le lieu d'intersection des plans correspondants de deux faisceaux de plans en involution projectifs, de quatrième ordre et d'espèce nulle, est une surface réglée de huitième ordre, ayant pour deux génératrices quadruples les axes de ces faisceaux.

MÉCANIQUE. — Sur une nouvelle formule exprimant la puissance indiquée d'un moteur à quatre temps en fonction d'éléments expérimentaux. Note de M. G. Kenigs.

1. La puissance indiquée, ou travail développé en une seconde par le fluide évoluant à l'intérieur du cylindre, ne peut être obtenue au moyen de l'aire du diagramme tracé par un indicateur que si la vitesse est modérée. Il faut procéder autrement dans le cas des grandes vitesses, en recourant,

par exemple, à la mesure directe du travail résistant organique développé à l'intérieur du moteur. C'est ainsi qu'a procédé M. Witz, qui a observé la période d'arrêt de la machine abandonnée, sans gaz, à elle-même. C'est encore ainsi qu'a procédé M. Lumet dans un travail récent présenté comme thèses à l'Université de Paris. Dans son étude, M. Lumet a distingué deux sortes de travail résistant : le travail résistant de première sorte tient à l'agencement même de la machine et est indépendant du taux de la pression, tandis que le travail résistant de la seconde sorte dépend, au contraire, de la valeur différentielle de la pression, c'est-à-dire de son excès sur la pression atmosphérique. L'effet de cet excès de pression est en effet d'aggraver proportionnellement les pressions des pièces les unes sur les autres et d'augmenter proportionnellement leurs frottements relatifs. D'après cela, en appelant  $p'_m$  la valeur de la pression moyenne différentielle, le taux par seconde du travail résistant qui résulte ainsi des pressions peut être représenté par  $Bp'_{m}$  tandis que le taux par seconde du travail résistant de la première sorte sera représenté par A; dès lors,  $A + Bp'_m$  représentera le taux par seconde du travail résistant organique total.

Pour mesurer A et B, qui sont des fonctions du nombre n de tours par minute, M. Lumet fait deux expériences. Dans la première, on fait fonctionner à n tours le moteur sans essence, en sorte qu'il aspire, comprime, détend, évacue une certaine masse d'air; soient  $W_i$  la puissance qu'il faut lui fournir pour cela et  $p'_{0m}$  la pression moyenne de l'air évoluant; on aura  $W_i = A + Bp'_{0m}$ . On ôte alors les soupapes de façon que la machine n'aspire plus d'air; soit  $W_2$  la puissance à lui fournir pour la faire fonctionner à n tours; on aura  $W_2 = A$ ; de là, la possibilité de calculer A et B; on trouve ainsi cette expression du travail organique absorbé par seconde

$$W_2 + (W_1 - W_2) \frac{p'_m}{p'_{0m}}$$

2. Dans ces expériences, M. Lumet a eu recours pour  $p'_m$  à un procédé d'approximation spécial, se justifiant par la remarque que  $p'_m$  entre en facteur d'un terme relativement petit. Mais il se trouve que  $p'_m$  peut s'exprimer en fonction de la puissance indiquée  $\mathfrak{P}_i$  elle-même qu'on cherche. En poussant en effet les calculs jusqu'au bout, on trouve que le quotient  $\frac{p'_m}{p'_{0m}}$  a pour valeur

$$\frac{p'_m}{p'_{0m}} = 1 + \frac{\mathfrak{P}_i}{2 \, \mathfrak{P}_c},$$

où  $\mathfrak{L}_c$  représente la puissance absorbée par la compression, terme qu'on

sait calculer quand on connaît la compression volumique du moteur. D'autre part, si  $\mathcal{Q}_d$  représente la puissance disponible sur l'arbre du moteur, on a

$$\mathcal{Q}_{i} = \mathcal{Q}_{d} + W_{2} + (W_{1} - W_{2}) \frac{p'_{m}}{p'_{0m}} = \mathcal{Q}_{d} + W_{2} + (W_{1} - W_{2}) \left( \mathbf{I} + \frac{\mathcal{Q}_{i}}{2 \mathcal{Q}_{c}} \right),$$

d'où l'on tire la formule annoncée

$$\mathfrak{P}_i = \frac{\mathfrak{P}_{it} + \mathbf{W}_1}{1 - \frac{\mathbf{W}_1 - \mathbf{W}_2}{2\,\mathfrak{P}_c}}.$$

Il est clair que dans les moteurs lourds le terme A doit l'emporter sur le terme  $Bp'_m$ ; mais dans les moteurs moyens, ce terme  $Bp'_m$  joue un rôle et sa présence est nécessaire à la comparabilité des résultats.

La vérification de cette formule peut du reste être exécutée en l'appliquant à des moteurs à marche assez lente pour que l'usage d'un bon indicateur y soit possible, de façon à pouvoir obtenir  $\mathcal{R}_i$  directement au moyen du diagramme.

Il va de soi que la formule précédente entraîne une expression du rendement organique du moteur, à savoir :

$$\rho_{0} = \frac{\mathcal{Q}_{d}}{\mathcal{Q}_{i}} = \left(\mathbf{I} - \frac{\mathbf{W}_{1}}{\mathcal{Q}_{d} + \mathbf{W}_{1}}\right) \left(\mathbf{I} - \frac{\mathbf{W}_{1} - \mathbf{W}_{2}}{2^{\mathcal{Q}_{C}}}\right) \cdot$$

PHYSIQUE. — Le mécanisme du rayonnement lumineux et le quantum d'entropie. Note de M. Jacques Duclaux.

Deux séries différentes de déductions ont conduit à admettre que l'énergie d'un système peut dans certains cas varier, non pas d'une façon continue, mais par éléments finis et indivisibles. La première de ces séries se termine par l'hypothèse des quanta de Planck, d'après laquelle l'énergie d'un système rayonnant varierait par éléments de grandeur  $h\nu$ , h étant le quantum d'action, constante universelle, et  $\nu$  la fréquence du rayonnement considéré. La seconde part de la loi de Pictet-Trouton, étendue à toutes les transformations physiques et chimiques : cette loi conduit à la notion d'un autre élément d'énergie, qui est égal au produit de l'élément d'entropie (aussi constante universelle) par une température absolue.

La comparaison des deux éléments d'énergie, définis ainsi de deux manières indépendantes, et qui semblent au premier abord de nature

entièrement différente, se fait de la façon suivante. Dans un système en état de transformation réversible quelconque à la température absolue T, et en état d'équilibre de rayonnement avec un corps noir à la même température, le rayonnement le plus abondant est celui qui correspond à une certaine fréquence v qui est, comme on sait, proportionnelle à T: il met en jeu des éléments d'énergie optique qui sont par suite proportionnels à T et indépendants de la nature du système. En même temps, la transformation dont le système est le siège met en jeu des éléments d'énergie calorifique qui sont, comme les précédents, indépendants de la nature du système et proportionnels à T (loi de Pictet-Trouton). On constate donc une étroite analogie entre les deux éléments d'énergie, bien qu'ils semblent n'avoir rien de commun : et cette analogie est poussée encore bien plus loin, puisque, comme je l'ai déjà annoncé ('), les valeurs numériques des deux éléments sont égales en toutes circonstances.

L'élément d'énergie physico-chimique est donc ainsi identique à l'élément d'énergie optique; ce sont deux représentations différentes d'une même grandeur.

Cette identité autorise à rapprocher étroitement l'un de l'autre les deux phénomènes de l'émission lumineuse et de la transformation physicochimique. Le plus simple des deux pourra servir à expliquer l'autre. Or, tandis que la théorie du rayonnement est encore obscure et n'évoque aucune image physique pouvant servir de guide, le sens matériel des transformations est très clair. Dans tous les cas où la loi de Pictet-Trouton entre en jeu, il y a rupture ou établissement de liens entre les atomes ou les molécules. C'est la rupture de ces liens qui produit les phénomènes de dissociation, de fusion, de vaporisation : et chaque rupture s'accompagne de l'absorption d'un élément d'énergie.

La rupture ou l'établissement d'un lien, alors même que nous n'en connaissons pas le mécanisme intime, étant un phénomène de signification physique très claire et dont l'effet est immédiatement perceptible, il y a tout intérêt à lui rapporter le phénomène beaucoup plus obscur du rayonnement. Nous dirons donc que la cause du rayonnement est l'établissement de liens entre les atomes : chaque fois qu'un pareil lien se forme, il rend libre un élément d'énergie indivisible qui est diffusé sous la forme de rayonnement.

Cette conception des faits conduit à diverses conséquences :

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 156, p. 142.

- 1º L'émission lumineuse se fait, conformément à une théorie déjà proposée, par éléments de lumière. Ceci ne s'applique qu'au rayonnement continu : il n'y a aucune raison d'admettre que le rayonnement monochromatique se fasse aussi par éléments, ou du moins que ceux-ci soient identiques aux autres : car le rayonnement monochromatique n'est pas sous la dépendance des liens entre atomes et reste, par suite, en dehors de ce qui précède.
- 2° L'absorption de la lumière se fait évidemment par éléments, si elle a pour effet la rupture de quelques liens. On conçoit qu'elle puisse se faire aussi par fractions infiniment petites, l'énergie ainsi emmagasinée étant insuffisante au-dessous d'une certaine quantité pour produire aucune rupture et pouvant être restituée sans avoir agi lorsque sa densité vient à diminuer.
- 3º La triboluminescence devient un phénomène d'ordre général. Toutes les déformations, en effet, s'accompagnant de modifications dans le nombre des liens interatomiques, doivent en même temps s'accompagner d'un rayonnement. Celui-ci est particulièrement intense là où la déformation est maxima, c'est-à-dire le long des surfaces de cassure ou d'agglomération.
- 4° Le quantum d'action de Planck devient, par l'intermédiaire d'une transformation numérique, un quantum d'entropie dont la signification physique est beaucoup plus nette. Ce quantum d'entropie, indépendant de toute considération de nature des corps, de température et de mouvement, est une constante universelle, ou encore un constituant universel, auquel on pourra, si l'on y trouve quelque avantage, accorder l'existence réelle.
- 5° La signification physique attachée par la nouvelle interprétation, fondée sur la loi de Pictet-Trouton, à l'hypothèse des quanta permettra sans doute de limiter le champ d'application de cette hypothèse. Actuellement, il semble qu'on ait pris le parti de l'appliquer, pour voir, à tous les phénomènes imaginables. Or il semble que son domaine se réduise à ceux-là seuls de ces phénomènes qui font intervenir les liens entre atomes, de telle sorte que la notion de quantum ne s'appliquerait pas dans l'atome. Si, comme il est possible, l'existence du quantum d'entropie est la base du second principe de la thermodynamique, il en résulterait en même temps que l'intérieur de l'atome échappe à la thermodynamique et par suite aussi à la notion de température. Cette conclusion ne serait pas en désaccord avec ce que nous savons du rayonnement monochromatique, de la radio-activité et du magnétisme.

Je remarquerai en terminant que l'action exercée sur le rayonnement C. R., 1914, 1<sup>st</sup> Semestre. (T. 158, N° 25.) par les liens, permanents ou temporaires, existant entre les atomes, est déjà connue, puisque c'est par la présence de ces liens (ou, ce qui revient au même, par les réactions entre atomes) qu'on a expliqué la production de spectres continus par les solides ou liquides incandescents. Mais la conception que je viens de présenter est très différente et beaucoup plus précise par suite de l'élément quantitatif qu'y introduit la loi de Pictet-Trouton. Elle a, de plus, l'avantage de mettre au service de la théorie du rayonnement la Chimie presque tout entière, puisque l'étude des liens entre atomes ou molécules est justement l'un des objets principaux de cette science. Les suggestions de l'expérience se montreront peut-être plus fécondes, dans l'étude de cette question, que les raisonnements de pure Mécanique.

ÉLECTRICITÉ. — Sur la propagation des ondes hertziennes le long d'un fil enroulé en hélice. Note (†) de M. F. Bourcier, présentée par M. Lippmann.

Sur un conducteur rectiligne le long duquel se propagent des ondes de Hertz, j'ai intercalé un fil enroulé en hélice et je me suis proposé de comparer le temps que les ondes mettent à franchir le fil enroulé à la durée de propagation le long du fil rectifié.

J'ai utilisé une méthode employée par M. Gutton (2) pour l'étude de la transmission des ondes par un condensateur.

De part et d'autre et parallèlement à l'une des plaques d'un excitateur de Hertz sont disposées symétriquement deux plaques de zinc identiques à chacune desquelles est soudée l'extrémité d'un fil de cuivre. L'excitateur envoie simultanément des trains d'ondes identiques le long de chacun de ces fils. Ceux-ci, après un parcours de 7<sup>m</sup>,50 environ, aboutissent au milieu de deux tiges métalliques verticales disposées parallèlement à deux côtés opposés d'un résonateur rectangulaire dont la coupure est au milieu d'un côté horizontal. Si, pour les deux trains d'onde, les durées de propagation le long des fils sont égales, les ondes arrivent simultanément au résonateur, leurs actions sur ce dernier se retranchent, et l'on n'observe pas d'étincelle à la coupure. Pour obtenir ce réglage, on intercale sur l'une des lignes une coulisse formée d'une tige qui glisse dans un tube; on peut ainsi modifier à volonté et d'une facon continue la longueur de la ligne et déterminer la position de la coulisse qui correspond à la disparition de l'étincelle.

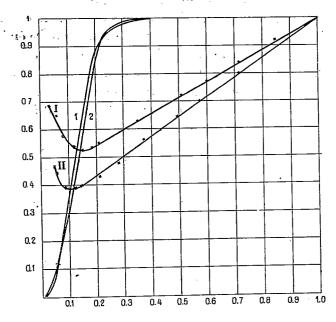
<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 15 juin 1914.

<sup>(2)</sup> C. Gutton, Comptes rendus, t. 126, 1898, p. 1092.

Cette détermination étant faite, on remplace sur l'autre ligne une partie du fil rectiligne par une égale longueur d'un fil régulièrement enroulé en hélice. Pour retrouver une étincelle de longueur minimum au résonateur, il faut diminuer la coulisse; le temps employé par les ondes à franchir l'hélice est donc plus court que la durée de propagation le long du fil rectifié.

Soient L la longueur du fil enroulé, l la longueur dont on a raccourci la coulisse. Le rapport  $\frac{L-l}{L}$  est le rapport du temps employé par les ondes à franchir l'hélice à la durée de propagation le long du fil rectifié.

Des séries de mesures ont été faites sur des hélices de pas croissants obtenues en tirant sur le fil enroulé. Les résultats obtenus avec deux des hélices employées sont représentés par les courbes I et II de la figure ci-dessous. On a porté en abscisses le rapport de la longueur de l'hélice



comptée suivant l'axe à la longueur totale L du fil enroulé et en ordonnées le rapport  $\frac{L-l}{L}$ .

	Longueur du fil L.	Nombre de spires.	Diamètre de l'hélice.
I	3 <sup>m</sup> , 10	29,5	33 <sup>mm</sup>
TI .	9m	61.5	$16^{\mathrm{mm}}, 5$

Les diamètres des cylindres sur lesquels s'enroulent les hélices ont été mesurés pour les spires en contact.

La longueur des ondes hertziennes était 2<sup>m</sup>, 60.

Ces courbes montrent que lorsqu'on étend une hélice en allongeant son pas, il y a une valeur de celui-ci pour laquelle les ondes traversent l'enroulement dans un temps minimum.

Lorsque les spires sont très serrées, les oscillations électriques sont en grande partie réfléchies et l'intensité des ondes transmises devient très faible : il n'est plus possible de faire des mesures lorsque le pas est trop petit.

J'ai d'ailleurs étudié l'intensité des ondes transmises. Les ondes étaient produites par un excitateur de Lecher et envoyées le long d'une ligne formée de deux fils de cuivre parallèles de 19<sup>m</sup> de longueur. La longueur d'onde était la même que dans les expériences précédentes. Les deux fils aboutissent à deux hélices en fil de cuivre identiques disposées parallèlement. L'intensité des ondes transmises au delà de ces hélices était mesurée avec une soudure fer constantan. A cet effet, la soudure était intercalée sur un pont en gros fil de cuivre et était traversée par les ondes transmises par les hélices. De part et d'autre de la soudure, les fils de cuivre constituant le pont étaient reliés à un galvanomètre, le passage des ondes échauffait les fils très fins de fer et de constantan; quant à la température des soudures avec les gros fils de cuivre, elle n'était pas sensiblement modifiée. Afin d'obtenir des ondes très régulières, les étincelles oscillantes à l'excitateur étaient produites par une machine de Holtz tournant à vitesse constante.

On a mesuré le rapport de l'intensité des ondes qui ont traversé les hélices à l'intensité des ondes transmises par un fil rectiligne. Pour des hélices identiques à celles des expériences précédentes, les courbes 1 et 2 représentent l'intensité des ondes transmises en fonction du rapport de la longueur de l'hélice, comptée suivant l'axe à la longueur totale des fils. Cette intensité augmente d'abord très vite lorsqu'on allonge le pas, et les ondes sont presque intégralement transmises bien avant que le fil soit complètement rectifié.

ÉLECTRICITÉ. — Sur les courants de Foucault dans un tore de fer doux plein et l'influence de l'hystérésis. Note de M. A. Defretin, présentée par M. E. Bouty.

Lorsqu'un tore conducteur est aimanté par une bobine annulaire, parcourue par un courant alternatif, l'induction n'est pas uniforme dans sa section (').

Supposons constante la perméabilité  $\mu$  de la substance du tore; l'induction b, à la distance r du centre de la section, vérifie la relation bien connue

$$\frac{\partial^2 b}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial b}{\partial r} = \frac{4\pi\mu}{\rho} \frac{\partial b}{\partial t},$$

si  $\rho$  désigne la résistivité et t le temps (2).

Cette relation peut, en désignant par h le champ résultant au point et à l'instant où l'induction est b, se mettre sous la forme

(1) 
$$\frac{\partial^2 h}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial h}{\partial r} = \frac{4\pi}{\rho} \frac{\partial b}{\partial t}.$$

Cette deuxième relation est tout à fait générale. On peut l'établir sans faire aucune hypothèse sur la perméabilité de la substance; elle est vraie même s'il y a de l'hystérésis. C'est elle que nous avons utilisée pour l'étude des courants de Foucault dans un tore de fer doux plein, en tenant compte de l'hystérésis, dans le cas où le fer n'est pas saturé.

Nous supposons que le champ résultant h et l'induction b sont liés à chaque instant par la loi qu'exprime le cycle d'hystérésis statique de la substance, et nous négligeons les harmoniques. Soit alors

$$h = H_m \sin \omega t$$
  $(\omega = 2\pi F)$ .

On sait qu'on peut écrire

$$b = B_m \sin(\omega t - \varepsilon)$$
.

ε étant l'angle hystérétique.

Nous définissons la perméabilité u comme étant le quotient

$$\mu = \frac{B_m}{\Pi_m}.$$

<sup>(1)</sup> Il se produit un effet analogue à l'effet Kelvin. Voir notamment R. Swyngedauw, Comptes rendus, 25 août 1913.

<sup>(2)</sup> Pour cette étude, voir Maurain, Thèse, Paris, 1898 (11e Partie).

Les quantités  $\mu$  et  $\varepsilon$  sont déterminées d'après le cycle d'hystérésis statique. Nous admettons qu'elles sont constantes.

En notations imaginaires, on a alors

 $\text{ith} = \mu \, \mathcal{H} \, e^{-jz} \qquad (j = \sqrt{-1}).$ 

Posons

$$\lambda^2 = \frac{8\pi^2 F \mu}{\rho} j e^{-jz}$$
  $(e = 2, 71828...).$ 

La relation (1) devient alors

$$\frac{d^2 \, \text{Vb}}{dr^2} + \frac{1}{r} \, \frac{d \, \text{Vb}}{dr} + \lambda^2 \, \text{Vb} = 0.$$

Désignons par a le rayon de la section du tore, par  $\mathfrak{G}_a$  la correspondante imaginaire de l'induction à la surface du tore. L'induction moyenne (quotient du flux total par l'aire de la section) s'écrit

$$vb_{\text{moy}} = vb_{\alpha} \frac{2}{\lambda \alpha} \frac{J_1(\lambda \alpha)}{J_0(\lambda \alpha)},$$

 $J_{\mathfrak{o}}$  et  $J_{\mathfrak{t}}$  désignant les fonctions de Bessel d'ordre  $\mathfrak{o}$  et d'ordre  $\mathfrak{t}$ .

Lois limites. — L'expression qui multiplie  $\mathfrak{B}_a$  est assez compliquée; elle dépend du module z de la quantité  $\lambda a$  et de l'angle  $\varepsilon$ . Nous avons établi théoriquement, et vérifié par un calcul numérique, que, à partir de la valeur z=8 environ:

1º Le module de cette expression est égal sensiblement à la valeur

$$\frac{2}{z} = \frac{1}{\pi a \sqrt{\frac{2 F \mu}{a}}};$$

2º Son argument est constant et égal à

$$-\frac{\pi}{4}+\frac{\varepsilon}{2}$$
.

Il en résulte que : La valeur efficace de l'induction moyenne (ou bien du flux total d'induction), pour un noyau et pour un courant magnétisant donnés, varie en raison inverse de la racine carrée de la fréquence, si celle-ci est assez grande.

On trouve exactement la même loi lorsqu'il n'y a pas d'hystérésis. L'hystérésis magnétique a donc pour seul effet de diminuer le décalage de l'induc-

tion moyenne sur l'induction à la surface d'un angle égal à  $\frac{\varepsilon}{2}$  ( $\varepsilon$  varie de 15° . à 25° environ pour le fer doux).

Dans les expériences que nous poursuivons, faites jusqu'ici sur un noyau de fer doux plein ayant une section de 1<sup>cm</sup> de diamètre, pour lequel  $\mu = 1162$ ,  $\epsilon = 18^{\circ}$ , nous avons vérifié ces deux lois limites avec une erreur relative de 3 à 4 pour 100. (La fréquence F variait de 31 à 51;  $\rho = 13,5$  microhms: cm.)

Nous avons également appliqué ces lois d'une façon très satisfaisante aux résultats numériques publiés par M. Maurain (¹), obtenus sur un tore plein en fer doux de 25<sup>mm</sup> de diamètre; les phénomènes d'arrondissement des cycles d'hystérésis qu'il a constatés s'expliquent d'une façon quantitative en admettant qu'ils sont dus aux courants de Foucault qui se produisent dans la masse conductrice du fer.

RADIOACTIVITÉ. — Sur une réduction de l'oxyde de carbone par l'hydrogène, procoquée par l'émanation du radium. Note de M. Otto Scheuer, présentée par M. A. Haller.

Dans une Note (2) intitulée Sur la synthèse des sucres par les émanations radioactives, MM. J. Stoklasa, J. Sebor et V. Zdobnicky ont annoncé que, sous l'action de l'émanation du radium, le gaz carbonique pouvait être réduit par l'hydrogène naissant en donnant naissance à de la formaldéhyde. L'hydrogène naissant était fourni par l'action de la potasse caustique sur l'alliage de Dewar [Al, Cu, Zn]. Il semble a priori qu'il ne soit pas nécessaire de faire intervenir un processus chimique pour produire cet hydrogène naissant. En effet, dans l'expérience de ces auteurs, faite en milieu aqueux, l'action du radium sur l'eau et sa vapeur suffit à le fournir constamment.

Les constituants à partir desquels on peut obtenir la formaldéhyde sont vraisemblablement CO ou CO<sup>2</sup> mélangés à H<sup>2</sup> ou H<sup>2</sup>O. Il nous a semblé intéressant de reprendre l'étude de cette réaction en nous plaçant dans des conditions aussi simples que possible, et c'est pourquoi nous avons choisi comme premier système un mélange de CO et H<sup>2</sup>.

Les deux gaz ont été préparés dans un état de pureté tel qu'ils auraient pu servir à la détermination de leurs densités respectives. L'appareil, qui sera décrit en détail

<sup>(1)</sup> Loc. cit. (2e Partie).

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, t. 156, 1913, p. 646.

dans une publication ultérieure, comprenait deux ballons jaugés, soudés aux deux extrémités d'un tube capillaire en U portant une graduation en millimètres et calibré. A la partie inférieure de ce tube était soudé un récipient à mercure permettant de le faire monter à volonté dans les deux branches de l'U qui servait de manomètre.

Au début de l'expérience, l'émanation purifiée est introduite dans un des ballons par la méthode que nous avons décrite en collaboration avec M. Duane (1) et sa quantité mesurée par la méthode des rayons y. L'autre ballon contient le mélange gazeux. Par une manœuvre simple du mercure dans l'U, on fait passer une partie du mélange gazeux dans le ballon contenant l'émanation 'sans que celle-ci puisse passer dans l'autre; à ce moment, la pression lue sur un manomètre auxiliaire est la même dans les deux ballons, et le niveau du mercure le même dans les deux branches. Le manomètre capillaire permet de suivre les variations de volume résultant de la réaction du gaz contenu dans le ballon à émanation, en maintenant le mercure à un niveau constant dans la branche qui communique avec le second ballon. La réaction s'accompagne d'une diminution progressive de volume.

Une expérience effectuée à 15° dans un ballon de 6° de diamètre a porté sur un mélange contenant en volume 43,71 pour 100 de H² et 56,29 pour 100 de CO sous une pression initiale de 1471 mm, mélange dont le volume ramené à 760 mm était de 240 cm²,122 et sur une quantité d'émanation de 96,05 millicuries. Au bout de 19 jours, la pression était tombée à 1366 mm, ce qui correspond à un volume final, à 760 mm, de 217 cm², 332 et à la disparition de 22 cm²,79, soit de 1 cm²,8 par curie-heure. L'analyse du gaz final, dont l'odeur ne présentait aucune particularité, a été faite par eudiométrie avant et après détermination du CO contenu, et a donné pour 100 cm²:

 $H^2 = 34$ , 19 pour 100, CO = 60, 38 pour 100,  $C_n H_m = 5.43$  pour 100.

Si l'on cherche à accorder ces résultats avec la diminution de volum e observée, on trouve que la composition des hydrocarbures est très voisine de celle de CH<sup>4</sup>. En supposant que les hydrocarbures contiennent 97,77 pour 100 de CH<sup>4</sup> et 2,23 pour 100 de C<sup>2</sup>H<sup>6</sup>, la composition en volume final du gaz serait  $H^2 = 34,19$  pour 100, CO = 60,38 pour 100,  $CH^4 = 5,31$  pour 100,  $C^2H^6 = 0,12$  pour 100 et la diminution totale du volume de  $22^{cm^2}$ , 854 qui coïncide, aux erreurs d'expérience près, avec le nombre expérimental  $22^{cm^2}$ , 79.

Le mélange gazeux ne contenait ni aldéhyde formique, ni alcool méthylique. Au cours de cette expérience et dans une autre faite simultanément, et dans les mêmes conditions, dans un second ballon témoin, nous avons observé dans les premiers jours, sur la paroi intérieure des ballons, la fo r-

<sup>(1)</sup> Le Radium, t. X, 1913.

mation d'un dépôt solide, excessivement faible, dépôt qui, dans l'expérience décrite plus haut, a disparu vers le quatrième jour. Dans le ballon témoin nous avons pu, au bout de deux jours, caractériser la formaldéhyde par la réaction de Voisenet (¹).

On doit en conclure que le gaz CO, sous l'action de l'émanation, est réduit par  $H^2$  et donne d'abord HCHO qui lui-même est ensuite complètement réduit en méthane qui paraît être le principal produit ultime de la réaction. A côté de lui semble exister une petite proportion d'autres hydrocarbures. La formation intermédiaire d'alcool méthylique n'a pas été observée dans ces expériences, bien qu'elle paraisse probable. Toutes ces réactions sont accompagnées d'une production d'eau; sa présence a été caractérisée par l'apparition d'un givre très léger en maintenant la partie inférieure du ballon à  $-2^\circ$ .

RADIOACTIVITÉ. — Sur les propriétés électrochimiques du radium B et du thorium B. Note de M. Z. Klemensiewicz, présentée par M. E. Bouty.

De nombreuses recherches, effectuées récemment par plusieurs savants, ont démontré que quelques groupes d'éléments jouissent de cette propriété bien étrange, que les éléments appartenant au même groupe paraissent extrêmement semblables au point de vue chimique et physicochimique, malgré la différence de leurs poids atomiques allant jusqu'à 8 unités. On a essayé plusieurs réactions chimiques et différents procédés physico-chimiques tels que la cristallisation, la sublimation, l'électrolyse, etc.; il n'a pas été possible d'obtenir même un indice de séparation de ces éléments qu'on a nommé les isotopes. Mais les limites d'erreur n'étant pas bien précisées dans la plupart des recherches, il serait prématuré de considérer les éléments dont nous avons parlé comme absolument ou même pratiquement identiques au point de vue chimique et physicochimique. Nous nous sommes donc proposé de déterminer quantitativement la limite inférieure d'identité de ces éléments. Pour obtenir des résultats favorables, ce sont surtout le radium B et le thorium B supposés identiques avec le plomb, dont les poids atomiques différent relativement de 8 et 6 unités, qui méritent la préférence.

Comme toutes les propriétés chimiques sont mutuellement liées, il

<sup>(1)</sup> Bull. Soc. chim., 3e série, 1905, p. 33.

nous parut inutile de chercher une réaction spéciale susceptible de produire la séparation, lorsque tant d'autres sont restées inefficaces. Nous avons plutôt choisi un procédé capable de donner de résultats bien précis et qui ne demande que très peu de temps, ce qui est indispensable dans le cas du RaB. Cette méthode consiste dans la détermination du rapport de répartition d'un corps radioactif entre l'amalgame du métal supposé isotope et une solution aqueuse d'un de ces sels. Elle est donc bien générale. Voici comment je la mets en œuvre.

On agite une certaine quantité d'amalgame de plomb (18 Pb environ dans 5cm3 à  $10^{\text{cm}^3}$  Hg) quelques minutes avec  $5^{\text{cm}^3}$  d'une solution de nitrate de plomb  $\frac{N}{10}$ , rendue acide à  $\frac{N}{50}$  par l'acide nitrique afin d'éviter la formation d'un précipité. Cette solution restait auparavant pendant quelques heures, saturée avec environ o, 1 curie d'émanation du radium, après quoi on l'a laissé bouillir pour éliminer l'émanation non décomposée. L'agitation terminée, on sépare la solution et l'amalgame et on lave ce dernier en agitant avec une solution de nitrate mercureux N et d'acide nitrique N. Ainsi le plomb et le radium B se trouvent répartis entre deux solutions : la solution primitive et la solution de lavage. On verse dans les deux solutions de l'acide chlorhydrique, on les évapore et l'on chauffe encore 15 minutes à 125° pour chasser le mercure présent sous forme de sublimé. On obtient ainsi deux fractions de cristaux de chlorure de plomb, activées par le chlorure de radium B. Celles qui proviennent de l'amalgame contiennent, en outre, le radium C formé avant la séparation des deux phases. Comme l'activité de celui-ci décroît un peu plus vite seulement que celle du produit B, il est indipensable de l'éliminer. A cet effet, on met les deux sels en solution dans 10cm environ d'acide nitrique chaud à 100 N et l'on plonge dedans deux lames de nickel. Pour obtenir une séparation plus complète, il faut répêter l'opération en prenant des lames nouvelles. Les solutions sont maintenant évaporées une seconde fois, après quoi on étend les cristaux pulvérisés sur de petits disques en laiton de surfaces égales. A partir d'une certaine épaisseur de la couche, la quantité de substance est sans importance. J'ai mesuré le rayonnement total à l'aide d'un quartz piézoélectrique.

Au lieu de laver l'amalgame avec une quantité de liquide suffisante pour entraîner tout le plomb d'un seul coup, j'ai adopté, dans les recherches postérieures, la méthode du lavage fractionné, en divisant cette quantité en 10 parties agitées successivement avec l'amalgame. On compare l'activité de la solution originale à celle de l'avant-dernière et de la dernière fraction. Ainsi on peut augmenter à volonté la sensibilité de la méthode. Avec un peu d'habitude, on arrive à effectuer toutes ces opérations en 2 à 3 heures.

Les essais avec le thorium B sont faits d'une manière analogue. On activait la solution en laissant passer un courant d'air chargé de l'émanation mise en liberté par

un échantillon assez fort de radiothorium. En vue de la grande différence entre la période du thorium B et celle du thorium C, on n'a pas séparé le produit C sur le nickel; on s'est contenté d'attendre quelques heures, jusqu'à ce que l'activité due au thorium C présent au début soit devenue négligeable.

J'ai répété plusieurs fois ces expériences. Dans aucun cas je n'ai trouvé de différence d'activité entre le chlorure de plomb provenant de la solution originale et celui qui était obtenu par le lavage de l'amalgame. Si la dernière fraction montrait quelquefois une activité légèrement plus grande, cette différence était due uniquement au produit C, puisqu'elle disparaissait peu à peu avec le temps; on ne l'a jamais observée sur l'avant-dernière fraction, les produits C étant sensiblement plus nobles que les B.

Les mesures étant effectuées dans des conditions parfaitement comparables, il était possible d'obtenir une exactitude de 0,5 pour 100. Les fractions voisines ne peuvent donc différer que de 0,5 pour 1000.

Le potentiel électrolytique d'une électrode réversible est donné d'après M. Nernst par l'expression  $E = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{c}$ , n étant la valence d'ion, c sa concentration, P une constante particulière du métal, nommée tension électrolytique. Dans le cas où le métal est présent sous la forme d'un amalgame, il faut mettre P = kC, C étant la concentration du métal dans l'amalgame. Dans notre cas on a donc

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{k_{Pb} \cdot C_{Pb}}{c_{Pb}} = \frac{RT}{n} \ln \frac{k_{M} \cdot C_{M}}{c_{M}},$$

où l'indice M marque les grandeurs relatives au métal radioactif. La valence est, comme on le sait, la même. Comme les rapports  $\frac{C_{Pb}}{c_{Pb}}$  et  $\frac{C_M}{c_M}$  différent de moins de 0,5 pour 1000,  $k_{Pb}$  et  $k_M$  ne peuvent différer au plus que de 0,5 pour 1000; il en est donc de même pour  $P_{Pb}$  et  $P_M$ .

Les potentiels électrolytiques normaux  $E_N = 0,029 ln P$  de radium B et de thorium B sont donc égaux à celui du plomb à 2.10<sup>-5</sup> volt près. Les différences sont alors au moins cent fois plus petites que celles qu'on observe sur des échantillons d'un même métal, qui ont subi des traitements mécaniques différents. L'affinité chimique étant profondément liée aux propriétés électrochimiques, une similitude analogue est donc à prévoir pour toutes les réactions chimiques des éléments dont nous avons parlé.

PHOTOCHIMIE. — Étude de la dispersion des rayons ultraviolets par les corps organiques. Note de M. Victor Henri, présentée par M. Dastre.

L'étude quantitative de l'absorption des rayons ultraviolets nous a conduit à un certain nombre de résultats généraux relatifs à la production de l'absorption par des groupements moléculaires déterminés et à l'influence mutuelle de ces groupes chromophores. L'analyse du mécanisme de l'absorption, la recherche de ses lois et le calcul *a priori* du spectre d'absorption d'un corps quelconque ne peuvent être faites que si l'on détermine pour les mêmes corps l'indice de réfraction des rayons ultraviolets.

La réfractométrie des rayons ultraviolets n'a presque pas été étudiée jusqu'ici; on a mesuré les indices de réfraction ultraviolets seulement pour l'eau, l'alcool, la benzine, le xylol et le sulfure de carbone. Les recherches de réfractométrie dans l'ultraviolet présentent donc un intérêt également pour l'étude des lois de la réfractométrie elle-même. On ne sait, par exemple, pas du tout si l'additivité des pouvoirs réfringents moléculaires se produit pour les rayons ultraviolets, qui sont nettement absorbés, même par les corps les plus simples (alcools, acides, etc.); de même, certains groupements, qui possèdent dans le spectre visible le même pouvoir réfringent, par exemple le carbonyl et le carboxyl, présentent, ainsi que nous le montrerons, une très grande différence dans l'ultraviolet, la réfractométrie des rayons ultraviolets donne donc une méthode de détermination de la constitution chimique plus fine que les mesures faites dans le spectre visible.

Pour étudier les indices de réfraction dans l'ultraviolet, j'ai prié M. Hilger, de Londres, de me construire un réfractomètre en quartz, qui puisse s'adapter devant un spectrographe.

Les rayons d'une étincelle condensée entre des électrodes Fe-Cd tombent sur un prisme à arête horizontale d'angle  $i (= 29^{\circ}40')$  qu'on remplit avec le liquide étudié. Un prisme en quartz à arête horizontale et d'angle variable fait corps avec le prisme liquide. Pour une valeur de l'angle du prisme en quartz égale à  $\alpha$ , les rayons de longueur d'onde  $\lambda_1$ , déviés par le prisme liquide, sont ramenés dans leur direction primitive par le prisme en quartz. Les autres rayons sont déviés soit vers le haut, soit vers le bas. On obtient ainsi un petit spectre qu'on fait tomber sur la fente du spectrographe. La photographie donne un spectre incliné qui coupe le spectre témoin obtenu sans prisme liquide pour la longueur d'onde  $\lambda_1$ . L'indice de réfraction x du liquide

pour cette longueur d'onde se calcule par la formule

$$x\sin i = \sin(i-\alpha)\cos\alpha + \sin\alpha\sqrt{n^2 - \sin^2(i-\alpha)},$$

où n est l'indice du quartz.

On fait sur la même plaque 15 à 20 spectres différents pour différentes valeurs de l'angle  $\alpha$  et l'on n'a plus qu'à mesurer les longueurs d'onde pour lesquelles il y a intersection des spectres.

Cette méthode, très rapide, donne une précision très satisfaisante; les écarts n'atteignent que 3 à 4 unités de la quatrième décimale et la valeur du point d'intersection  $\lambda_i$  peut se mesurer facilement avec un écart maximum de 10 unités Ångström pour les  $\lambda > 3000$  et de 5 unités pour les rayons ultraviolets plus courts.

Résultats. — 1° Les mesures réfractométriques pour les alcools méthylique, éthylique, propylique, butylique, amylique et heptylique, pour le glycol et pour les carbures, pentane, hexane, heptane et cyclohexane, m'ont permis de calculer les pouvoirs réfringents moléculaires pour  $CH^2$ , H et O de l'hydroxyle pour des  $\lambda$  variant de 4200 à 2150. On trouve que, jusqu'à environ  $\lambda=2600$ , le pouvoir réfringent de  $CH^2$  est parfaitement additif comme dans le spectre visible; pour des longueurs d'onde plus courtes, l'additivité subsiste seulement en première approximation; on observe des écarts qui augmentent de plus en plus.

Le Tableau suivant contient les valeurs de  $R_{n^2} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}$  déduites de la comparaison des corps précédents :

λ.	$\mathrm{CH^2}.$	Н.	<b>-</b> 0 <b>-</b> .
4200	4,72	1,08	1,52
3800	4,78	1,08	1,54
3400	4,83	1,09	ı,56
3σοο	4,92	1,10	1,6o
2800	5,03	1,12	1,62
2600	5,10	1,15	ı,63
2500	5,16	1,16	1,65
2400	5,22	1,18	ı,66
2300	5,34	1,20	ı,66
2250	5,40	1,21	1,68
2200	5,46	ı,23	08,1
2150	5,54	•	ŕ

Rappelons que dans le visible pour CH<sup>2</sup>,  $R_{n^2}$  varie seulement de 4,60 à 4,71 entre  $\lambda = 6563$  et 4341.

2º La variation de l'indice de réfraction des corps précédents peut être représentée très exactement par la formule  $n^2 = a + \frac{b \lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$  et, de même, le pouvoir réfringent peut être représenté par la formule

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{\mathbf{M}}{d} = \alpha + \frac{\beta \cdot \lambda_0^2}{\lambda^2-\lambda_0^2}.$$

Le Tableau suivant contient pour quelques corps les valeurs de n calculées et observées :

	Alcool méthylique.	$\begin{cases} a = 1,748. \\ b = 0,512. \\ \lambda_0 = 1145. \end{cases}$	Alcool éthylique.	$\begin{cases} a = 1.839, \\ b = 0.396, \\ \lambda_0 = 1310. \end{cases}$	Alcool propylique.	$\begin{cases} a = 1,895. \\ b = 0,580. \\ \lambda_0 = 1211. \end{cases}$
λ.	neale.	nobs.	neale.	.nobs.	neale.	nobs.
4200	. 1,3375	1,3375	1,3718	1,3718	1,3953	$_{1},3955$
3800	. 1,3412	1,3408	1,3757	1,3760	1,4001	1,4006
3400		1,3463	1,3814	1,3812	1,4067	1,4070
3000		1,3545	1,3902	1,3903	1,4169	1,4167
2800		1,3604	1,3965	1,3965	1,4241	1,4242
2600		1,3678	1,4050	1,4050	1,433 <sub>7</sub>	1,4327
2500	. 1,3725	1,3718	1,4104	1,4102	1,4396	1,4383
2400	. 1,3 <sub>7</sub> 80	1,3767	1,4168	1,4167	1,4467	1,4454
2300	. 1,3844	1,3836	1,4246	1,4248	1,4551	1,4546
2250	. 1,3905	1,3876	1,4316	1,4294	1,4599	1,4602
2200		1,3922	1,4342	1,4342	1,4653	1,4653
2150	. 1,3990	1,3975	1,443о	1,4394	1,4712	1,4715

3º Les constantes  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\lambda_0$  qui déterminent complètement les valeurs des pouvoirs réfringents moléculaires des différents corps depuis  $\lambda=6563$  jusqu'à 2150 sont données dans le Tableau suivant :

	Alcool méthylique.	Alcool éthylique.	Alcool propylique.	Alcool amylique.	Pentane.	Hexane.
α	8,0195	12,707	17,112	26,083	24,727	29,223
	5,1132	7,1734	10,148	6,792	11,62	25,45
$\lambda_0 \ldots$	1063	1239	1114	1502	1205	965

Les valeurs de ces constantes étant liées par la théorie de Drude au nombre d'électrons qui produisent l'absorption, il y a lieu de calculer ces nombres et de rapprocher ces données des mesures que nous avons faites de l'absorption des rayons ultraviolets.

CHIMIE PHYSIQUE. — Les propriétés diamagnétiques des éléments suivent une loi périodique. Note de M. Paul Pascal, présentée par M. E. Bouty.

Depuis longtemps, on avait constaté, dans la série naturelle des éléments groupés par ordre de poids atomiques croissants, une certaine fluctuation quasi périodique des qualités magnétiques, rappelant celle de tant d'autres propriétés physiques ou chimiques. Sur le graphique de Lothar Meyer, en particulier, qui représente les volumes atomiques à l'état solide en fonction des poids atomiques, les éléments diamagnétiques se groupaient de préférence sur les parties ascendantes et les sommets, laissant le reste de la courbe aux para- et ferromagnétiques.

En essayant de représenter les susceptibilités magnétiques de la même manière que les volumes atomiques, on obtient un tracé toujours irrégulier, et variable d'un auteur à l'autre, par suite des difficultés que présente l'élimination des impuretés ferromagnétiques dans la préparation des corps simples.

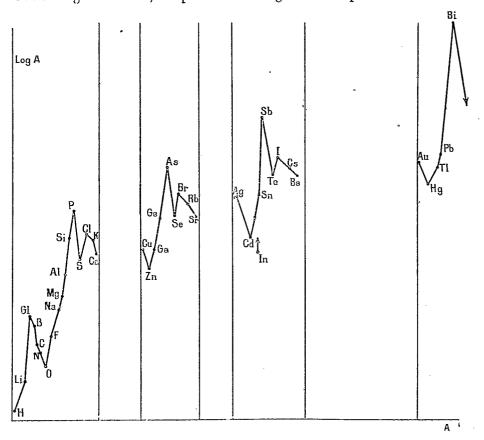
Les recherches, en partie inédites, que nous avons poursuivies depuis six ans dans le domaine de la magnétochimie, nous ont permis de déterminer, pour chaque élément, un coefficient d'aimantation atomique qui reste constant dans ses combinaisons de structure simple; ce nombre caractéristique  $\chi_A$  a souvent même été identifié avec celui que fournit l'étude directe du même élément (¹). Nous pouvons ainsi en dresser le Tableau suivant, où ont été inscrits en italique les corps, déjà très nombreux, pour lesquels a été observée la concordance du diamagnétisme naturel et du diamagnétisme en combinaison.

$-10^{6}\chi_{A}$ .		$-10^6\chi_{\Lambda}$ .		$-10^6\chi_A$ .		$-10^6 \chi_{A}$ .
H 2,93	Al	13,2 env.	As	43 env.	$Te \dots$	37,5
Li 4,20	Si	20,0	Se	23,1	I	44,6
$Gl \dots 8,55$	$P \dots$	26,3	Br	30,5	Cs	41,0
$B \dots 7,30$	S	15,o	Rb	27,2	Ba	38,2
$C.\dots$ 6,00	$\mathit{Cl}$	20,1	Sr	24,5	Au	45,8
N 5,57	K	18,5	Ag	31,0	$Hg^{\prime\prime}\dots$	33,4
O 4,61	Ca	15,9	$Cd\ldots$	20,0	$Tl \dots$	40,3
$F \dots 5,95$	Cu',	18env.	In	>15	Pb	45,8
Na 9,2	$Z_{n}\dots$	13,5	$Sn^{IV}$	30,3	Bi	192
Мд 10,1	Ga	16,8	<i>Sb'''</i>	74,0		

<sup>(1)</sup> Dans le Tableau, nous utilisons, pour cette confrontation, nos propres déterminations et celles de MM. Owen, Honda, K. Onnes.

En portant en abscisses les poids atomiques, en ordonnées les logarithmes des  $\chi_A$ , on obtient une série de lignes brisées régulières, qui se reproduisent périodiquement avec un aspect parfaitement identique, si toutefois on néglige quelques éléments à faible poids atomique (< 20), qui forment, comme toujours, un groupe dissident.

Sur ces lignes brisées, les points homologues correspondent exactement



aux éléments homologues d'une même famille naturelle (S, Se, Te occupent des minimum; Cl, Br, I; P, As, Sb, Bi, des maximum, etc.), et l'on peut même constater, conformément à une remarque déjà faite par nous, que tous les points analogues forment des alignements rectilignes.

Nous avons laissé de côté, dans cette classification, les éléments magnétiques. On peut remarquer de suite qu'aucune place ne leur est laissée sur les lignes jalonnées par les éléments diamagnétiques, et qu'ils s'intercaleront forcément dans les bandes verticales laissées libres dans le plan;

mais nous croyons prématuré de compléter déjà pour eux le graphique précédent. L'existence du ferromagnétisme, la difficulté et l'insécurité qu'il y a à déduire les propriétés naturelles (non additives) de ces éléments de l'étude magnétique de leurs dérivés, nous imposent encore la plus grande prudence.

C'est seulement lorsque ces difficultés auront été levées qu'on pourra savoir s'il y a lieu de leur étendre les relations périodiques que nous venons de faire apparaître de façon frappante dans le groupe des éléments diamagnétiques.

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur le pouvoir thermo-électrique des séléniures d'étain. Note de M. H. Pélabon, présentée par M. E. Bouty.

J'ai signalé, dans un travail récent, le grand pouvoir thermo-électrique de certains séléniures et en particulier du séléniure d'antimoine Sb<sup>2</sup> Se<sup>3</sup> (¹). L'étude des mixtes étain-sélénium nous a fait voir que les deux composés Sn Se et Sn Se<sup>2</sup> peuvent aussi former des couples dont la force électromotrice croît très rapidement avec la température de la soudure chaude. Ces corps étant des meilleurs conducteurs et fondant à des températures relativement élevées peuvent servir à confectionner des piles thermo-électriques très sensibles.

Partant de l'étain pur pour aboutir au sélénium pur, nous avons étudié comment varie avec la température la force électromotrice des éléments qu'on peut former en soudant à des fils de platine des alliages de plus en plus riches en sélénium.

Pour l'étain pur, nous avons constaté que la formule établie par Noll dans les limites 0°-140° traduit parfaitement les résultats de nos expériences jusqu'au point de fusion du métal : 232°.

La relation de Noll est la suivante :

(1) 
$$E_0^t [Pt/Sn] = -[287t + 1,15t^2] 10^{-8} \text{ volt.}$$

Le courant va du platine vers l'étain à travers la soudure chaude. Nous avons pu suivre les variations de E<sub>0</sub> jusqu'à 570° et observer que la courbe qui a pour équation (1) se raccorde, aux températures supérieures au point de fusion, avec une partie presque rectiligne de coefficient angulaire

<sup>(1)</sup> PÉLABON, Comptes rendus, t. 158, p. 1669.

— 0,000013. La courbe totale ne présente aucune discontinuité au point de fusion. Aux températures supérieures à 570° le platine forme avec l'étain un alliage fusible.

Le protoséléniure SnSe forme avec le platine un couple dans lequel le courant va du platine vers le séléniure à travers la soudure chaude. La force électromotrice  $E_0^t$  croît rapidement avec t (en valeur absolue), mais la courbe dont l'équation est  $E_0^t = f(t)$  n'est pas une droite : elle est légèrement concave et tourne sa concavité vers l'axe des températures. Tandis qu'à 100° on a pour l'étain pur E<sub>0</sub><sup>100</sup> [PtSn] = 0,0004 volt pour le protéséléniure, on a  $E_0^{100}$  [PtSnSe] = -0.033 volt, c'est-à-dire un nombre plus de 80 fois supérieur en valeur absolue. Jusqu'à 850°, limite de nos expériences, E décroît constamment; à 580°, cette force électromotrice E<sub>0</sub><sup>580</sup> atteint la valeur - 0,2 volt. Les mixtes qui renferment moins de sélénium que le protoséléniure donnent des forces électromotrices supérieures, en valeur absolue à celles qui correspondent à l'étain pur, et inférieures à celles qui se rapportent au protoséléniure. Pour certains de ces mélanges, par exemple pour 3 Se + 7 Sn, la force électromotrice présente une valeur absolue maxima très nette qui ne correspond pas à un changement d'état du mélange. Le maximum se produit en effet à 380° pour le mélange en question, alors que les températures de solidification commençante et de solidification finissante sont respectivement 820° et 230°.

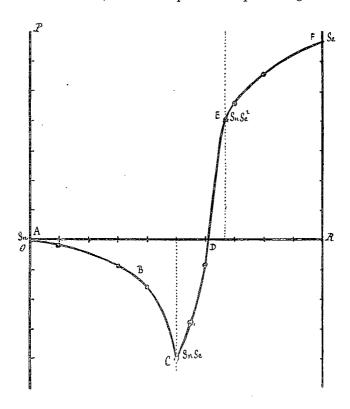
Le biséléniure d'étain Sn Se<sup>2</sup> donne une force électromotrice du même ordre de grandeur que celle que donne, dans les mêmes conditions, le protoséléniure, mais elle est de signe contraire. Ici, le courant va du biséléniure au platine à travers la soudure chaude. La force électromotrice thermo-électrique varie proportionnellement à la température entre 100° et 600°; dans ces limites, le pouvoir thermo-électrique constant a pour valeur 0,000/403. Pour les températures supérieures à 600°, la force électromotrice croît encore, passe par une valeur maxima 0,259 volt à 645°, température de fusion du composé Sn Se<sup>2</sup>; elle diminue ensuite, d'abord assez vite, puis régulièrement. Entre 700° et 800°, le pouvoir thermo-électrique, qui est encore constant, a pour valeur — 0,00012.

Considérons un mixte intermédiaire, par exemple 2Sn + 3Se, qui peut être regardé comme un mélange intime équimoléculaire des deux composés SnSe et  $SnSe^2$ . Il est curieux de constater que la courbe qui correspond à ce mélange a à peu près la forme et les dimensions de celle qu'on obtiendrait en portant en ordonnée la somme algébrique des ordonnées des courbes qui se rapportent au protoséléniure et au biséléniure d'étain,

pour la température considérée. Si l'on fait la construction, on s'explique très bien pourquoi le pouvoir thermo-électrique du couple considéré passe rapidement de la valeur — 0,00004 à la valeur — 0,00024 quand on franchit la température de 645°, point de fusion du biséléniure.

Les mélanges plus riches en sélénium que le biséléniure donnent des courbes très régulières présentant une ordonnée maximum au point de fusion. Ces mélanges sont peu conducteurs, d'autant moins que leur teneur en sélénium est plus forte.

Si, pour une température t, on détermine le pouvoir thermo-électrique de chaque mélange, on peut construire une courbe en portant en abscisse le nombre d'atomes de sélénium contenu dans 100<sup>at</sup> du mélange et en ordonnée le pouvoir thermo-électrique correspondant. La forme de cette courbe varie avec t. Pour  $t = 20^{\circ}$ , elle est représentée par la figure ci-après. Elle



part du point A qui correspond à l'étain pur, présente un point anguleux en C qui se rapporte au protoséléniure, traverse l'axe des abscisses en un point D, puis se termine en F qui se rapporte au sélénium pur. Le com-

posé Sn Se<sup>2</sup> n'est indiqué par aucune particularité de la courbe. L'abscisse OD représente la composition d'un mélange qui, à 200°, a un pouvoir thermo-électrique nul.

Pour une autre valeur de t, la courbe n'est évidemment plus la même, mais toujours elle présente un point anguleux pour l'ordonnée qui se rapporte au protoséléniure.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur des allylcyclohexanones et des méthylallylcyclohexanones. Note (1) de M. R. Cornubert, présentée par M. A. Haller.

Par une longue série de recherches sur des cétones très variées et en particulier sur la cyclohexanone (2) et les méthylcyclohexanones (3), M. Haller a montré que toute cétone contenant le groupe

pouvait être alcoylée sous l'influence de l'amidure de sodium et d'un iodure d'alcoyle en donnant une cétone renfermant le complexe

$$-CR^2-CO-CR^2-$$
,

les groupements R pouvant être identiques ou différents.

Les présentes recherches ont eu pour but de préparer et d'étudier les allylcyclohexanones que cette méthode permet d'obtenir à partir de la cyclohexanone et de ses trois dérivés monométhylés  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

Ces quatre cétones ont conduit à tous les dérivés théoriquement possibles; l'allylation, tout en restant très aisée, est d'autant moins facile qu'elle est déjà plus avancée. Il se forme toujours deux corps au moins que l'on sépare par distillation fractionnée.

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 15 juin 1914.

<sup>(2)</sup> A. HALLER, Comptes rendus, t. 156, 1913, p. 1199.

<sup>(3)</sup> A. Haller, Comptes rendus, t. 157, 1913, p. 179 et 737.

## 1º Cétones dérivant de la cyclohexanone. •

Cétone.							Oxime.			
Cétone.	Formules.	Ébcorr.	Di	ff. ramen à 15 <sup>mm</sup> .	ée	Liquide.	Odeur.	Cristallise en	F.	Odeur.
Cyclohexanone		49	14	n,	١ .	1				
Monoallylcyclohexanone (1	). (a)	94	16	43	ores.	mobile	forte, de menthone	aiguilles	71°	de menthe
Diallylcyclohexanone	. (b) I	18–120	15	25-27.	incolore	mobile -	de menthone	prismes	77°	de menthe
Triallylcyclohexanone	. (c) I	47-148	15	28-29	Liquides	mobile	peu agréable	Ne donn	e pa	s d'oxime.
Tétraallylcyclohexanone	. (d) I	69-170	14	23-24	Lic	un peu visqueux	désa- gréable	}	Id	•
(a) $\int CH^2 - CH^2 - C$	H² CH²-	-co-	CH	(C3H5)						
(b) CH <sup>2</sup> —CH <sup>2</sup> —Cl	12 — CH ( 0	C³H⁵) —	CO	- CH(	C3 H	5).				
(c) $-CH^2-CH^2-CH^2$				,						
$(d)  -CH^2 - CH^2 - C$	H <sup>2</sup> — C (C <sup>3</sup>	<sup>3</sup> H <sup>5</sup> ) <sup>2</sup> — (	co.	— Ċ(C³	$^{8}{ m H}^{5})^{2}$	•				

# 2º Cétones dérivant de l'a-méthylcyclohexanone.

			Cétone.		and the second second		O	xime.	
	« Cétone.	Formule.	$\rm \acute{E}b_{corr.}$	ff. ramen à 15 <sup>mm</sup> .	Liquide.	Odeur.	Cristallise en	F,	Odeur.
cyclohes monoall diallylcy triallylc	xanoneylcyclohexanone yclohexanone		7- 58 14 96- 97 14 25-126 15		mobile mobile légèrem.		cristaux mi- croscopiques Ne donne	pas d'o	_
	12— CH2— CH2-					,			
L-	I <sup>2</sup> — CH <sup>2</sup> — CH <sup>2</sup>								
(c) CF	H <sup>2</sup> — CH <sup>2</sup> —CH <sup>2</sup>	— С(С³ Н	<sup>5</sup> ) <sup>2</sup> — CO —	G(CH <sup>3</sup>	$(C^3H^5)$ .				
I				_1					

<sup>(1)</sup> Les constantes de toutes ces cétones présentent des singularités.

### ACADÉMIE DES SCIENCES.

### 3° Cétones dérivant de la β-méthylcyclohexanone.

Cétone.								Ox	ime.	
	Cétone.	Formule.	I Ėb <sub>corr</sub> .	d 16 <sup>mm</sup> .		Liquide.	Odeur.	Cristallise en	F.	Odeur.
	cyclohexanone		60° 1	6 mm	ſ	/				
	monoallylcyclohexanone	(a)	100-103 1	7 42	ores.	mobile	forte, dementhe	fines aiguilles	80°-86°	o pavot
g-méthyl-	diallylcyclohexanone	(b)	129-130 15	7 28	incolores	mobile	{ faible, } { de menthe }	prismes	6 <b>5</b> °	pavot
ရ- ရ	triallylcyclohexanone	. (c)	154-155 16	6 26	Liquides	un peu visqueux	peu agréable	Ne donne	pas d'ox	time.
	tétraallylcyclohexanone	(d)	179 16	5 25	ii	assez visqueux	désagréable	Id	l.	
	(a) $-CH^2-CH^2-C$	H(CH3) -	– CH <sup>2</sup> – CC	— ÇН (	C <sub>3</sub> F	[ <sup>5</sup> ).				
	$(b)  \begin{array}{c} -CH^2 - CH^2 - CH$	H(CH3) -	- CH (C3 H5)	) — CO	— Ç	H(C3H5).				
	(c) $CH^2 - CH^2 - CH^2$									
	$(d)  CH^2 - CH^2 - CH$	H (CH³) -	$-C(C^3H^5)^2$	_ CO _	- C(	C3H5)2.				
	Le dérivé monoallylé se	mble être	e un mélang	e de la	 céto	ne indiquée	et de son iso	mère		

4º Cétones dérivant de la γ-méthylcyclohexanone.

```
Gétone.
                                                                                             Oxime.
                                           Diff. ramenée
                                                                        Odeur.
                                                                                  Cristallise en
                                                                                                F.
                                                                                                       Odeur.
          Cétone.
                         Formule.
                                                          Liquide.
                                               à 15<sup>mm</sup>.
cyclohexanone.....
                                     o 63 14
monoallylcyclohexanone...
                                  105-106 16
                                                           mobile
                                                                    de menthone
                                                                                   aiguilles
                                                                                             97°-98°
                                                                                                       pavot
                            (a)
                                                 40
                                  131-133 17
                                                           mobile
                                                                    de menthone
                                                                                    tables
                                                                                                73°
                                                                                                       pavot
diallylcyclohexanone.....
                            (b)
                                                 26
                                                          légèrem.
triallylcyclohexanone....
                                  154-155 15
                                                 24
                                                                     peu agréable
                                                                                    Ne donne pas d'oxime.
                                                          visqueux
                                                           assez
                                                 16
                                                                     peu agréable
                                                                                            Id.
tétraallylcyclohexanone . . (d)
                                      169 14
                                                          visqueux (
              -CH(CH^3) - CH^2 - CH^2 - CO - CH(C^3H^5).
 (a)
               CH(CH^3) - CH^2 - CH(C^3H^5) - CO
 (b)
 (c)
        CH^2 - CH(CH^3) - CH^2 - C(C^3H^5)^2 - CO
 (d)
```

Les dérivés allylés à satiété s'obtiennent avec un rendement théorique. En ce qui concerne les dérivés monoallylés, tous ont une odeur de menthe plus ou moins franche et donnent des oximes; ils s'obtiennent avec un rendement d'autant meilleur que le groupe méthyle est plus voisin du carbonyle. Le rendement est encore plus faible avec la cyclohexanone :

#### Rendement en dérivé monoallylé.

	Pour 100.
α-méthylcyclohexanone	. 37
β-méthylcyclohexanone	
γ-méthylcyclohexanoñe	. 16
Cyclohexanone	. 5

En ce qui concerne la réaction de condensation, elle est d'autant plus importante que le groupe méthyle est plus éloigné du groupe carbonyle et est plus importante encore avec la cyclohexanone fondamentale :

	Pour 100.
α-méthylcyclohexanone	. 2
β-méthylcyclohexanone	
γ-méthylcyclohexanone	16
Cyclohexanone	23

résultat identique à ceux obtenus par M. Haller pour la méthylation et l'éthylation de ces cétones.

Enfin, la faculté à donner une oxime disparaît à partir de la troisième substitution en α.

On publiera bientôt l'étude des différents produits d'hydrogénation et de réduction de ces cétones : allylcyclohexanols, propylcyclohexanones et propylcyclohexanols.

CHIMIE ORGANIQUE. — Nouvelle méthode de transformation de la barbaloïne en β-barbaloïne. Note de M. E. Léger, présentée par M. E. Jungsleisch.

En maintenant la barbaloïne pendant quelque temps à une température voisine de son point de fusion, j'ai pu la transformer en un isomère amorphe que j'ai nommé β-barbaloïne, isomère qui accompagne la barbaloïne dans l'aloès du Cap et dans le Succotrin (¹).

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 145, p. 1179.

L'action de l'anhydride acétique sur la barbaloïne, en présence d'acétate de sodium, permet d'effectuer plus facilement cette transformation. Si l'on maintient le mélange des trois corps susnommés à la température de 100° à 110°, pendant une heure, on obtient un liquide jaune qui, additionné de son volume d'eau, ne donne lieu à aucun dépôt; mais si l'on y ajoute une grande quantité d'eau, il se forme aussitôt un précipité jaune, poisseux, qui durcit peu à peu et devient susceptible alors d'être trituré, lavé et séché à l'air.

Ce produit forme une poudre jaune, amorphe, se ramollissant vers 100°, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther, incapable de cristalliser dans aucun dissolvant.

Il répond à la formule  $C^{20}H^{13}(C^2H^3O)^5O^9$  qui correspond à une pentacétylbarbaloïne.

Le dosage de l'acétyle a été effectué en chassant, par l'acide phosphorique, l'acide acétique provenant de sa saponification alcaline et dosant volumétriquement cet acide dans le liquide distillé.

Analyse. — Acétyle trouvé, 35,89; calculé, 35,τ3 (¹). Malgré l'exactitude des résultats fournis par son analyse, ce dérivé acétylé ne représente pas un composé unique; il est constitué par un mélange des dérivés pentacétylés de la barbaloïne et de la β-barbaloïne, c'est ce que montre sa saponification alcaline.

J'indiquerai ailleurs les détails de cette opération; qu'il me suffise de dire qu'elle conduit à l'obtention d'un produit jaune, poisseux, qu'on reprend par un mélange de 2<sup>vol</sup> de chloroforme et de 1<sup>vol</sup> d'alcool méthylique. En amorçant la solution refroidie avec quelques cristaux de barbaloïne, on obtient du jour au lendemain une cristallisation en masse. L'aloïne déposée est purifiée par deux cristallisations successives dans le même solvant.

La barbaloïne régénérée donne avec HCl et ClO³K le dérivé tétrachloré caractéristique, cristallisant en tables dérivées d'un prisme clinorhombique (Wyrouboff).

En évaporant les eaux mères alcool méthylique-chloroforme de la première cristallisation de la barbaloïne, on obtient une aloïne amorphe

<sup>(1)</sup> Le dosage du chlore dans l'acétylchlorobarbaloïne m'avait déjà révélé l'existence de cinq acétyles dans ce composé et, par suite, dans la barbaloïne, ce que la présente analyse vient confirmer (*Comptes rendus*, t. 127, p. 234).

donnant avec HCl et Cl O<sup>3</sup> K le dérivé tétrachloré de la β-barbaloïne, cristallisant, non plus en tables mais en aiguilles renfermant 5 H<sup>2</sup>O.

Analyse. — Trouvé H<sup>2</sup>O: 14; calculé pour C<sup>20</sup>H<sup>14</sup>Cl<sup>4</sup>O<sup>9</sup>+5H<sup>2</sup>O: 14,28. Les acétylés provenant de 10<sup>g</sup> de barbaloïne ont donné, à la saponification, 2<sup>g</sup>,80 de barbaloïne régénérée, le reste étant constitué par de la β-barbaloïne avec des preduits d'altération de ces aloïnes.

Dans un travail récent ('), j'ai montré que les isomères des nataloïnes naturelles, obtenues par l'action de l'anhydride acétique sur ces aloïnes, sont susceptibles de se transformer les uns dans les autres. Il n'en est pas de même de la \beta-barbaloïne; celle-ci, une fois formée, est incapable de fournir de l'acétylbarbaloïne si on la soumet, de nouveau, à l'action de l'anhydride acétique; la transformation isomérique effectuée est définitive. Il y a là une différence importante entre la barbaloïne et les nataloïnes.

MINÉRALOGIE. — Sur la constitution minéralogique des Shetlands du Sud. Note de M. E. Gourdon.

La géologie des Shetlands du Sud (Antarctique sud-américaine) est à peine ébauchée. En dehors de l'île Déception, que j'ai étudiée antérieurement (²), l'expédition antarctique française a visité deux autres localités, la baie de l'Amirauté et l'île Bridgman; elles font l'objet de la présente Note, avec un résumé des analyses des roches de cette région.

La baie de l'Amirauté découpe, dans la côte méridionale de l'île du Roi-Georges, une profonde échancrure en forme de T. Ses rives élevées sont constituées, dans la plupart des points que nous avons pu aborder, par une andésite à hypersthène et augite, tantôt en coulées nettes, tantôt en masses considérables dont le mode de gisement n'a pu être précisé. C'est une roche noire (devenant plus claire quand elle est silicifiée), avec la tendance parfois à la structure columnaire. Au microscope, elle présente de grands cristaux de labrador à structure zonée, d'hypersthène et d'augite, dans une pâte vitreuse piquetée de lamelles feldspathiques et de grains de magnétite. Par suite d'altération, la roche contient soit du quartz, soit de la calcite. Des nodules de calcédoine et des zéolites apparaissent fréquemment dans

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 158, p. 1189.

<sup>(2)</sup> E. Gourdon, Comptes rendus, 23 février 1914.

ces roches et je ne ferai que rappeler les beaux minéraux (stilbite, heulandite, analcime, apophyllite, mésotype, scolésite, thomsonite) que j'ai décrits dans une Note antérieure (11 juillet 1910).

Il existe également des roches plus acides; c'est ainsi qu'une petite île montagneuse m'a donné une andésite quartzifiée, traversée par de nombreux filonnets de quartz. Enfin, dans un nunatak perçant le glacier, j'ai trouvé un basalte à structure diabasique, dont la haute cristallinité fait penser à un dyke.

L'île Bridgman n'est qu'un débris d'un appareil volcanique aujourd'hui disparu; elle forme, en pleine mer, une pyramide de matériaux de projection coupée par des lits de scories rouges et des coulées de lave; celle-ci est grise, pierreuse, parsemée de gros cristaux d'olivine; c'est une labradorite à olivine.

Les analyses suivantes ont été faites par M. Lassieur et par M. Boiteau :

- a, trachy-andésite de l'île Déception.
- b, trachy-andésite de l'île Déception.
- c, andésite à hypersthène de la baie de l'Amirauté.
- d, andésite de l'île Déception.
- e, labradorite de l'île Déception.
- f, basalte doléritique de l'île Déception.
- g, labradorite à olivine de l'île Bridgman.

-	a.	<b>b</b> .	c.	d.	e.	$f.$ $\hat{g}.$
$SiO^2 \dots$	69,01	67,71	57,30	60,62	53,50	49,84 54,24
$\mathrm{Al}^2\mathrm{O}^3$	14,21	14,65	17,97	16,22	17,62	19,37 17,20
Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	2,23	$_{1,59}$	2,17	1,76	2,58	3,42 2,81
FeO	2,89	3, 29	3,79	5,67	6,07	3,69 4,98
$MgO\dots$	0,62	0,85	2,57	1,62	4,39	4,71 5,84
Ca O	2,11	2,34	6,72	4,18	9,22	12,35 10,19
Na <sup>2</sup> O	6,3o	6,09	3,25	6,25	4,15	2,50 2,91
K20	2,07	1,99	0.96	1,20	0,75	0,87 0,92
Ti O <sup>2</sup>	0,58	1,00	0,56	1,54	1,65	1,32 0,91
P <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	0,12	0,16	0,20	0,24	0,36	0,11 0,09
H <sup>2</sup> O	0,09	0,16	4,26	0,56	0,00	1,79 0,09
	.100,23	99,83	99,75	99,86	100,29	99,97 100,18
	1.4.1.4	1.5.2.4	II.4.4.4-5	II.5.2.5	11.5.3.5 1	I.5.4.4-5 II.5.4.4-5

Les chiffres de la dernière ligne indiquent la place de ces roches dans la classification chimico-minéralogique.

La caractéristique chimique de ces roches, dont la teneur en silice ne

tombe guère au-dessous de 50 pour 100, réside dans les proportions relatives de la chaux et des alcalis (avec prédominance de la soude sur la potasse), qui en font une série calco-alcaline.

CHIMIE VÉGÉTALE. — Influence du courant électrique continu sur l'absorption des substances nutritives par les plantes. Note de M. Chouchak, présentée par M. Th. Schlæsing fils.

J'ai montré dans deux Notes récentes (') que la vitesse d'absorption par les racines des plantes d'une substance nutritive (toujours à la même concentration) varie avec les changements du milieu où plongent les racines, quand j'ajoute des sels quelconques.

Dans les mêmes conditions, l'adsorption de cette substance par les plantes tuées change parallèlement aux variations de cette vitesse d'absorption.

Comme la concentration reste la même, il fallait chercher quelle pouvait être la cause de ces variations.

J'ai pensé aux forces électriques. Pour modifier l'état électrique des plantes, j'ai fait passer un courant très faible par ces plantes plongées dans une solution nutritive très diluée. Le courant électrique pouvait aussi favoriser l'absorption des anions et des cathions par les racines selon sa direction et en vertu de loi de l'électrolyse. L'expérience a montré que cette dernière action n'existait pas.

Disposition des expériences. — 50-100 plantules de blé, bien lavées à l'eau distillée, sont enfilées sur un mince fil de platine et introduites dans un vase au fond duquel est disposé un second fil de platine. Les deux fils étaient réunis aux électrodes d'une batterie de dix accumulateurs. Par l'introduction de résistances supplémentaires, on variait l'intensité du courant de 0,5 à 250 millionièmes d'ampère dans des expériences avec les solutions nutritives. La résistance des plantes est très grande; elle dépassait 100000 ohms. La solution était constamment agitée. On employait les sels suivants : (NH\*)² HPO\*, NH\*NO³, KNO³ etc., à la concentration de 1 mg à 3 mg de sel par litre (avec 4 mg-5 ms par litre, l'expérience ne réussit pas; la conductibilité de la solution étant beaucoup plus grande que celle des racines, le courant passe principalement par la solution). La solution nutritive, toujours de même concentration, est renouvelée après chaque expérience. On dose en fin d'expérience les éléments absorbés pendant le même temps et sous l'influence de courants de sens et d'intensité différents. Des expériences analogues étaient faites pour mesurer l'adsorption par les racines des plantes tuées (immersion de 10 minutes dans l'equ bouillante).

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 156, 1913, p. 1696 et 1784.

Voici quelques résultats obtenus.

### Plantes vivantes:

- a. 81 plantes dans 181<sup>cm²</sup> de solution de (NH¹)²HPO⁴ à 1<sup>mg</sup>,53 de sel par litre, soit o<sup>mg</sup>,0588 d'azote et o<sup>mg</sup>, 149 de P²O⁵ dans les 181<sup>cm²</sup>; chaque expérience a duré 40 minutes.
  - b. 80 plantes; la même concentration du même sel; durée 20 minutes.

## a. Les plantes sont reliées au pôle +.

Intensité, en micro-ampères	140	41	18,1	6,1
Azote absorbé, en milligrammes	0,0103	»	0,0108	0,0103
P2 O5 absorbé, en milligrammes	0,0000	0,0050	0,0041	0,0042

#### Les plantes sont reliées au pôle —.

Intensité, en micro-ampères	6, ı	18,1	38,0	143
Azote absorbé, en milligrammes	0,0138	0,0178	0,0192	0,0226
P2O5 absorbé, en milligrammes	0,0040	0,0042	»	0,0042

## b. Les plantes sont reliées au pôle -.

Intensité, en micro-ampères	0	2,15	6,5	16,0
Azote absorbé, en milligrammes	0,0028	0,0065	0,0098	0,0128

#### Plantes mortes:

- a. 100 plantes dans 170<sup>cm</sup> de solution à 2<sup>mg</sup>, 52 de NH<sup>4</sup>NO<sup>3</sup> par litre, soit 0<sup>mg</sup>, 075 d'azote ammoniacal dans les 170<sup>cm</sup>; durée 7 minutes.
  - b. Mêmes conditions d'expérience, dosage d'azote nitrique.

# a. Les plantes sont réunies au pôle -.

Intensité, en micro-ampères	2,2	6,9	25,0	122,0
Azote ammoniacal absorbé, en milligrammes	0,0005	0,0024	0,0073	0,0100
Coof de partere concentr. d'azote dans les racines	0.2	1.0	3. т	4,5
Coef. de partage concentr. d'azote dans l'eau	0,2	-,-	٠,-	4,0

#### b. Les plantes sont réunies au pôle +.

Intensité, en micro-ampères	252,0	112,0	30,6	2,16
Azote nitrique absorbé, en milligrammes.	0,0110	0,0110	0,0102	0,0086
Coefficient de partage	5,03	5, 03	4,6	$^{3,7}$

#### Les plantes sont réunies au pôle —.

Intensité, en micro-ampères	210
Azote nitrique absorbé, en milligrammes	~o,0082
Goefficient de partage	3,58

Selon son intensité et son sens, le courant modifie donc la vitesse d'absorption des anions et des cathions: pour les cathions cette vitesse reste constante quelle que soit l'intensité du courant quand les plantes sont reliées au pôle +, mais quand on relie les plantes au pôle — la vitesse d'absorption croît d'abord très vite avec l'intensité du courant jusqu'à un certain point; à partir de là cette vitesse devient faiblement croissante ou constante lorsque l'intensité continue à augmenter. Pour les anions c'est l'inverse qui se produit.

La vitesse d'absorption n'est pas due à l'électrolyse : en effet, l'augmentation d'absorption due à l'accroissement de l'intensité du courant croît beaucoup plus vite que les quantités d'ions que ces accroissements d'intensité du courant de l'intensité d'ions que ces accroissements d'intensité du courant croît de l'electrolyse : en effet, l'augmentation d'absorption due à l'électrolyse : en effet, l'augmentation d'absorption due à l'accroissement de l'intensité du courant croît de l'electrolyse : en effet, l'augmentation d'absorption due à l'accroissement de l'intensité du courant croît de l'electrolyse : en effet, l'augmentation d'absorption due à l'accroissement de l'intensité du courant croît de l'electrolyse : en effet, l'augmentation d'absorption due à l'accroissement de l'intensité du courant croît de l'electrolyse : en effet, l'augmentation d'absorption d'electrolyse : en effet, l'augmentation d'electrolyse : en eff

sité pourraient libérer d'après la loi de Faraday.

On voit aussi que, pour le (NH4)2HPO4, la base est absorbée beaucoup

plus vite que l'acide (c'est d'ailleurs général).

Dans les plantes mortes le courant peut rendre le coefficient de partage d'une substance entre les racines et la solution plus grand ou plus petit que l'unité. En outre, il modifie l'adsorption et la vitesse d'adsorption des ions nutritifs selon la même règle que pour l'absorption, ce qui établit, par les plantes vivantes, encore une fois, la liaison étroite qui existe entre ces deux phénomènes.

Tous ces faits font supposer que quelques substances colloïdales de la racine peuvent prendre, sous l'influence du courant, des charges électriques de signes et de grandeurs différents, ces charges ne pouvant dépasser une

valeur limite.

La variation des vitesses d'absorption des anions et des cathions dépend

des variations de ces charges en valeur et en signe.

Ces charges (quand le courant ne passe pas) sont directement observables: en reliant les deux fils de platine aux bornes d'un électromètre capillaire, on constate l'existence d'une différence de potentiel. Cette différence est modifiée par l'addition de sels quelconques au liquide. (Formation d'une pile de diffusion.) Et cette variation change aussi la vitesse d'absorption des cathions et des anions et d'après les mêmes règles que le courant.

On voit ainsi que, si la vitesse d'absorption par les plantes des matières nutritives dépend de leur degré de concentration, comme M. Pouget et moi l'avons montré ('), un autre facteur (l'état électrique des racines des

<sup>(1)</sup> Complex rendus, t. 154, 1912, p. 1709.

plantes) doit aussi largement intervenir dans l'absorption des ions nutritifs.

La facilité avec laquelle on peut influer sur le dernier facteur permettra, en pratique, d'augmenter notablement la production végétale.

BIOLOGIE GÉNÉRALE. — Un réactif de l'activation et de la fécondation sur les œufs de Batraciens dépouillés de leur gangue par le cyanure. Note de M. E. BATAILLON, présentée par M. Y. Delage.

Les œufs vierges, débarrassés de leur enveloppe de mucine par le cyanure, se prêtent mieux à l'inoculation des cellules libres. Avec le matériel recueilli tel quel dans l'utérus, le sang et les pulpes diverses empruntés aux Invertébrés étaient restés inefficaces dans mes expériences antérieures.

Cette année, les œufs nus de Rana fusca m'ont fourni des larves quand je les souillais, avant la piqure, soit du contenu des vésicules séminales du Lombric, soit d'une pulpe de glande hermaphrodite d'Helix. Il est donc intéressant de noter que le deuxième facteur, non spécifique, dont j'ai parlé, peut être emprunté aussi bien à certains vers et mollusques qu'aux Vertébrés. Mais jusqu'ici je n'ai pas eu le même succès avec divers Chitinophores (Écrevisse, Dytique, Ascaris).

Au cours d'essais infructueux sur le sang d'Écrevisse, il m'arriva de voir les œufs vierges nus se gonfler et se détruire tous en moins de 2 minutes. Je m'assurai que ce sang était souillé de suc hépato-pancréatique. Il va être établi que ce suc permet de reconnaître à coup sûr les matériaux fécondés ou activés.

Un stock de Rana fusca est fécondé avec du sperme très dilué. Au bout de 15 minutes, on le traite par le eyanure à 8 pour 1000. Après 2 heures et demie ou 3 heures, les gangues sont dissoutes. Les œuss sont lavés rapidement à l'eau: ils ne sont pas encore divisés. Exposons-les par lots d'une douzaine au suc hépato-pancréatique. Dans chaque lot, un certain nombre (3 ou 4 dans une expérience) se gonssent, s'aplatissent; bientôt, leur membrane distendue éclate et finit par disparaître. Les autres restent turgides avec leur membrane intacte et tous se diviseront. On constate que les témoins conservés se développent dans la proportion des  $\frac{2}{3}$ . Ce sont les œuss fécondés qui seuls résistent au suc, et l'on peut ainsi en faire le triage avant la segmentation.

Mais cette résistance relève de l'activation seule et n'implique nullement l'appoint nucléaire du sperme ou d'une cellule étrangère.

La même expérience a été répétée maintes fois sur des œufs vierges traités simplement par les chocs induits. Dégagés ensuite par le cyanure, ils résistent, tous, comme les fécondés.

Ces matériaux réfractaires sont restés plus de 15 heures turgides et intacts dans le suc qui détruit les œufs vierges en 2 minutes.

J'employais d'abord l'extrait brut de deux hépato-pancréas dans 20<sup>em3</sup> de NaCl à 7 pour 1000, ou dans 20<sup>em3</sup> d'eau distillée. Mais j'usai ensuite avec le même succès du précipité alcoolique repris par l'eau. L'extrait de 2 glandes dans 20<sup>em3</sup> d'eau distillée était additionné de 10 volumes d'alcool absolu. Le précipité desséché était redissous dans 20<sup>em3</sup> de NaCl à 7 pour 1000. Le liquide en question, même dilué à 10, détruisait les œufs vierges comme le produit brut. Je le soumis à l'épreuve de la chaleur: s'il supporte impunément 57° pendant 15 minutes, 10 minutes à 65° le rendent absolument inactif.

Je n'ai nullement en vue l'analyse de ce système diastasique complexe. C'est un réactif appliqué à un cas tout spécial et il est fort probable qu'on trouverait ailleurs son analogue.

L'action destructive qu'il exerce rappelant dans une certaine mesure le gonflement catalytique décrit par Loeb chez les œufs d'Échinodermes, j'essayai de produire l'activation par le contact très rapide de solutions très étendues : jusqu'ici mes tentatives sont restées sans succès.

Mais l'épreuve de l'hépato-pancréas est un procédé d'analyse intéressant. J'ai signalé déjà, en 1906, un autre réactif de l'activation applicable aux petis œufs de *Pelodyte* ou de *Calamite*. Les fixateurs faibles (comme la liqueur de King) respectent la forme des œufs vierges, mais goufient et déforment extraordinairement les œufs fécondés ou activés. Par ce procédé, j'ai pu montrer depuis que le changement d'état n'est pas instantané et qu'il n'implique pas l'afflux de l'eau extérieure comme la cytolyse selon Loeb.

Le suc hépato-pancréatique devait me permettre de préciser le moment de la réaction sur les œufs au cyanure de Rana et de Bufo.

Ici, les œufs nus étaient activés par les chocs induits ou la piqure, à la sortie du cyanure.

Je donne le schéma d'une expérience.

Action du suc hépato-pancréatique sur les œufs activés de Rana fusca.

Temps écoulé après électrisation ou piqure (en minutes).	Pourcentage des œufs électrisés qui résistent.	Pourcentage des œufs piqués qui résistent.
5,	0	o
10	0	0
20	50	o (1)
40	90	. 0
75	100	. 0
90	100	100

On voit que la résistance n'est pas acquise instantanément; que le traumatisme laisse d'abord les œufs plus vulnérables (ici la résistance se dessine plus tardivement et plus brusquement).

En général, j'ai donc préféré l'usage des chocs induits. Il y a là des variantes suivant l'état des œufs. Voici le délai minimum relevé pour trois types:

Avec des stocks de Rana fusca lavés très rapidement à la sortie du cyanure et immédiatement activés, tous les œufs résistaient au bout de 30 minutes.

Dans les mêmes conditions, ce délai minimum était de 20 minutes pour les œufs de Bufo vulgaires; il tombait à 10 minutes pour ceux de B. calamita.

La réaction, qui modifie le plasma et aboutit au soulèvement de la membrane sous l'afflux de l'eau, exige un délai qui paraît fonction de la taille des éléments (2).

En tout cas, l'œuf activé se comporte vis-à-vis de notre réactif comme l'œuf fécondé. Et, sans attribuer un sens excessif à sa résistance, il serait difficile d'en tirer argument en faveur d'un accroissement de perméabilité. Je considère que la réaction consécutive à l'activation restaure la structure plasmatique alvéolaire qui fixera en particulier chez nos œufs les localisations germinales (Brachet et Herlant). Au moins chez ces Batraciens, la flaccidité de l'œuf vierge perméable paraît s'opposer à la turgescence de

<sup>(1)</sup> Les hernies débutent au point piqué.

<sup>(2)</sup> Il y aurait ici bien des faits à développer. J'indiquerai ailleurs les différences essentielles qui s'observent suivant que les œufs nus actionnés par l'électricité sont reportés dans l'eau, dans une solution saline ou dans une solution sucrée. Le réactif est appliqué ici dans des conditions définies : les œufs au cyanure sont mis à l'eau immédiatement après l'activation.

l'œuf activé devenu semi-perméable : ici la déformation sous les fixateurs faibles devient compréhensible.

En résumé, le suc hépato-pancréatique est un véritable réactif de l'activation pour les œufs nus sortis du cyanure. Il a été appliqué avec succès à quatre types d'Anoures. Les œufs vierges sont rapidement détruits; les œufs fécondés résistent à ce point de vue, les œufs seulement activés se comportent comme les fécondés. Mais la résistance n'est pas immédiatement acquise. Il y a là une période critique qui exige d'autres procédés d'analyse.

PHYSIOLOGIE. — Les effets comparés sur la pression du sang de la fatigue physique produite par une marche prolongée et de la fatigue psychique résultant d'un travail d'attention. Note de M. J.-M. Lahr, présentée par M. Dastre.

Nous avons indiqué dans une Communication antérieure (¹) que l'augmentation de la pression du sang constituait, avec le ralentissement du temps de réaction, un signe objectif de la fatigue dans les professions qui n'exigent pas d'efforts musculaires. Une question s'imposait : ces caractères étaient-ils propres à l'espèce de fatigue particulière que nous étudiions, ou à la durée du travail. N'apparaîtraient-ils pas chaque fois qu'un travail de longue durée est imposé à l'organisme?

La pression du sang a été l'objet de notre recherche. Nous avons tenu à comparer à cet égard le travail accompli par un marcheur — un soldat d'infanterie par exemple — et le travail accompli par un ouvrier sédentaire dont l'attention est spécialement requise dans l'accomplissement de sa tâche : le dactylographe. Il s'agissait de mesurer la pression du sang de soldats exécutant des marches militaires assez longues, et de dactylographes appliqués à leur travail pendant des séances ininterrompues. Dans les diverses séries de recherches, nous avons employé tantôt le tonomètre de Gärtner, tantôt l'oscillomètre de Pachon.

L'observation de 6 soldats qui, le 6 juillet 1913, ont fait une marche de 48<sup>km</sup> avec leurs armes au complet et leurs musettes pesant 2<sup>kg</sup>, affirmait que le travail accompli n'a pas entraîné chez nos sujets une augmentation de la pression du sang. Les différences avant et après la marche sont pour

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, séance du 9 mars 1914, t. 158, p. 727.

chacun: —1, —0,2, —2,7,0,0, +0,6. Un sujet-témoin, resté au quartier, et qui a vaqué toute la journée à des occupations tranquilles, a donné 11,8 et 11,6, soit aussi une légère diminution. Nous avons profité du séjour de ces soldats au camp de Mailly pour prendre la pression du sang de trois d'entre eux, avant et après des marches quotidiennes effectuées dans des conditions variées, mais représentant toujours un effort physique. Voici un extrait des résultats:

			•				, ,	lours.					-	
		1.			2.			Matin.			Soir.		4.	
Sujets.	Avant.	Après	. Variat.	Avant.	Après.	Variat.	Avant	. Après.	Variat.	Avant.	Après.	Variat.	Avant. Après.	Variat.
1	11	10	<u>—</u> т	12	IQ	-2	11	10	<del></del> 1	10	10	o	11,5 11	o,5
${f 2}$	11,5	9	-2,5	II	11	0	10,5	10	-0.5	10	ΙΙ	+1	10,5 10	-0.5
3	12,5	12,5	0	12	12	o	13	12	<b>—</b> 1	12	10,5	ı,5	12,5 11,5	I
	35,0	31,5		35	33		34,5	32		32	31,5		$\overline{34,5} \ \overline{32,5}$	
Moy.	11,6	10,5	—ı,ı	11,6	11	-0,6	11,5	10,66	-o,84	10,66	10,5	-o,76	11,5 10,83	-o,67

L'examen des deux séries d'expériences prouve que, dans la majorité des cas, la pression du sang diminue légèrement, dans un grand nombre de cas elle reste égale, et que, dans quelques cas très rares, elle s'élève faiblement. Sur les 36 cas observés, il y a 22 diminutions, 10 égalités, 4 augmentations légères.

Bien que nous ayons exclu de nos recherches les efforts intenses et courts, on peut rappeler que Potain est arrivé à des résultats analogues avec des sujets qui effectuaient une marche au pas de gymnastique pendant 15 minutes.

Ainsi, les conditions du travail du soldat en marche, quoique réglées de façon empirique, sont telles, qu'on n'observe pas d'augmentation notable de la pression du sang. Les résultats sont contraires si l'on observe des dactylographes qui, accomplissant des efforts musculaires minimes, doivent mettre en jeu une attention soutenue, faire des efforts constants de mémoire, réaliser des gestes menus mais très adaptés, enfin exercer leur faculté de jugement.

Nos sujets étaient deux excellents dactylographes ayant plus de 10 ans de pratique et travaillant 7 heures par jour en deux séances : de 10<sup>h</sup> à 12<sup>h</sup>, de 14<sup>h</sup> à 19<sup>h</sup>. Nous les avons observés du samedi matin 31 janvier au lundi soir 8 février. Un sujet-témoin accomplissant un travail intellectuel varié

Soir.

fut laissé libre d'agir et de se déplacer à sa guise. Nous ne donnerons, faute de place, que les résultats de 4 jours :

Soir.

Samedi 31 janvier.

Matin.

Lundi 2 février.

Matin.

Sujets.	Avant.	Après.	Variat.	Avant.	Après.	Variat.	Avant.	Après.	Variat.	Avant.	Après	Variat.
r	12,5	т3,5	<del>+</del> 1	12,75	12,75	o	12,5	13	+0,5	13	13,25	+0,25
)	11,75	12,25	+0,5	I 2	13	+1	11,5	12,25	+0.75	12,25	12	-0,25
'otal	24,25	25,75		24,75	$\overline{25,75}$		23,0	25, 25		${25,25}$	${25,25}$	
loyenne	12,12	12,87	+0,75	12,37	12,87	<b>-</b> 1-0,50	11,5	12,62	+1,12	12,62	12,62	0
'émoin	11,75	11,75	0	11,25	11,5	+0,25	10	11,75	+ı,75	11,25	10,2	<u> </u>
			Samedi '	7 février.					Lundi 9	février.		
		Matin.			Soir.			Matin.			Soir.	
Sujets.	Avant.	Après.	Variat.	Avant.	Après.	Variat.	Avant.	Après.	Variat.	Avant.	Après.	Variat.
<i>T</i>	11	13,25	+2,25	12,5	13,5	+ 1.	11,25	12,75	$+\iota,5$	12	13	<b>+1</b>
)	10,75	12	+1,25	12	14	+2	10,75	10,5	o,25	11	12	+1
otal	${21,75}$	25,25		24,5	27,5		22	23,25		23	$\overline{25}$	
Aoyenne	10,87	12,62	<del>+</del> 1,75	12,25	13,75	+1,5o	11	11,62	+0,62	11.5	12,5	+1
'émoin	11,5	12	+0.5	12,25	12,25	o	10,75	JI	+0,25	11	11,75	+0.75

Dans la série complète des expériences, on voit que sur les 16 cas observés où l'attention des sujets était fortement sollicitée, il y a 14 cas d'augmentation de la pression et 2 cas de non-variation. Ces deux cas correspondent d'ailleurs à une décroissance du rendement.

Chez le sujet-témoin qui accomplissait un travail uniquement intellectuel, mais varié, on constate 10 augmentations, 3 égalités, 3 diminutions.

En effectuant la moyenne de la variation de la pression sanguine des sujets, groupés par catégories, on obtient :

Soldats faisant des marches quotidiennes	-0,53
Un expérimentateur faisant ses recherches de laboratoire	
sans effort ni contrainte	+0.30
Dactylographes, travaillant 7 heures de façon intense	+0.83

On voit que les travaux où l'attention continuellement en éveil est dirigée vers un même objet sont ceux qui agissent le plus pour amener une augmentation de la pression du sang.

Ainsi qu'il était à prévoir, nous avons observé que, parallèlement à

l'augmentation de la pression sanguine, le temps de réaction augmentait de durée.

Une telle régularité dans l'augmentation de la pression du sang ne peut être indifférente au point de vue de la santé. Elle doit entrer en ligne de compte dans la fixation de la durée du travail.

PHYSIOLOGIE. — Recherches sur l'excitabilité des fibres pigmento-motrices. Note de M<sup>lle</sup> G. Kænigs, présentée par M. Dastre.

J'ai entrepris d'étudier sur la grenouille l'excitabilité des fibres pigmento-motrices et de mesurer cette excitabilité suivant les procédés indiqués par L. Lapicque (').

On sait que les mouvements des chromatophores sont sous la dépendance du système nerveux; que diverses actions sur les centres, tels que lumière, chaleur, etc., modifient la coloration par voie réflexe; on a même constaté l'effet de l'excitation des nerfs centrifuges sur cette coloration, mais on ne possède aucune mesure précise de l'excitabilité des fibres nerveuses pigmento-motrices.

Cette mesure présente un certain nombre de difficultés. En premier lieu, les mélanophores sont sous la dépendance de la circulation, l'arrêt du courant sanguin entraîne leur contraction, il est donc opportun d'éviter toute hémorragie. De même une action mécanique exercée sur la peau, la destruction des centres, déterminent la contraction. Pour éviter ces inconvénients, on opère sur des grenouilles intactes, à cela près qu'on sectionne le sciatique au niveau de la cuisse en évitant toute hémorragie. L'animal est maintenu sur une planchette en liège au moyen de larges tresses; parfois aussi un capuchon de toile l'enveloppe jusqu'au train postérieur. Les doigts entre lesquels s'étend la membrane interdigitale, qui fait l'objet de l'examen au microscope, sont munis de boucles de fil dans lesquelles on introduit les épingles destinées à maintenir la membrane en place au-dessus du trou rectangulaire percé dans la plaque de liège. Le tout est placé sur la platine du microscope.

Les chromatophores ne réagissent pas pour une excitation unique; les nerfs qui les commandent rentrent donc dans la catégorie des nerfs appelés par L. Lapicque nerfs itératifs (2). L'appareil d'excitation doit donc comprendre un instrument destiné à produire des excitations rythmiques; dans le cas présent, on a employé un métronome.

<sup>(1)</sup> L. LAPICQUE, C. R. Soc. Biol., 24 juillet 1909; Comptes rendus, 20 mars 1905 et 1er juillet 1913.

<sup>(2)</sup> L. LAPICQUE, Comptes rendus, t. 155, 1er juillet 1912, p. 70.

L'excitation porte sur le bout périphérique du sciatique sectionné, au moyen de l'excitateur double impolarisable et de décharges de condensateurs, suivant la méthode de L. Lapicque.

Un premier fait est l'énorme pouvoir de sommation du système pigmentaire. Par exemple, une série d'excitations durant 4 minutes au rythme de 1 excitation par seconde étant inefficace, on obtient une contraction avec une nouvelle série durant cette fois 5 minutes, au même rythme.

Uue autre caractéristique des mélanophores observée déjà par plusieurs auteurs est la lenteur du retour de l'état de contraction à l'état normal d'expansion: il faut remettre la grenouille en liberté et attendre 3 ou 4 heures avant de revenir à l'état initial.

Quand on veut opérer au seuil il faut cesser l'excitation avant d'avoir obtenu aucun effet, celui-ci se produit un certain temps après que l'excitation a cessé. La lecture du seuil est faite en observant à la chambre claire un groupe de mélanophores projetés sur un dessin préalablement effectué à l'état initial. On choisit sur la membrane interdigitale une plage bien repérée qu'on peut retrouver d'une expérience à l'autre. La comparaison se prolonge 5 minutes après l'excitation.

En raison du temps considérable nécessaire pour ces essais j'ai dû renoncer à étudier dans son ensemble la loi reliant l'intensité liminaire à la durée de l'excitation, j'ai supposé que cette loi était de la forme connue pour les autres nerfs et, dans cette hypothèse, j'ai essayé de mesurer la chronaxie des fibres pigmento-motrices. Encore ne suis-je arrivé qu'à obtenir l'ordre de grandeur de cette chronaxie : elle est de l'ordre du de seconde.

Cette chronaxie est faible, relativement à la vitesse de contraction: les mélanophores ne se contractent que très lentement, fait qui cadre bien avec leur grand pouvoir de sommation signalé plus haut. Cet hétérochronisme, qui se retrouve comme dans le cas des vaso-moteurs, joint au grand pouvoir de sommation, fait rentrer les fibres pigmento-motrices dans la loi générale des « nerfs itératifs ».

J'ai fait également des recherches sur l'excitabilité des fibres chromatomotrices chez le poulpe, mais il s'agit ici d'un mécanisme tout différent : les chromatophores réagissent à une seule excitation, et le retour à l'état d'expansion s'effectue aussi rapidement que la contraction.

La chronaxie est du même ordre que la précédente. Il est probable qu'il y a ici isochronisme entre la fibre nerveuse et l'organe contractile.

PHYSIOLOGIE. — Sur les modifications des urines dans l'anaphylaxie. Note de MM. J.-E. Abelous et C. Soula, présentée par M. Charles Richet.

L'injection d'urohypotensine ne détermine pas seulement des altérations dans le chimisme cérébral, comme nous l'avons montré dans une précédente Communication. Parallèlement à ces modifications, l'analyse des urines nous a permis de constater des changements intéressants dans leur composition et dans la valeur de certains coefficients urinaires.

Les urines des lapins recueillies avec la plus minutieuse propreté et mises à l'abri des altérations bactériennes étaient analysées tous les cinq jours. Les résultats sont rapportés au kilogramme de poids vif et à 24 heures.

Ces résultats sont exprimés en milligrammes.

Jours	v.	X.	XV.	XX.	XXV.	XXX.	XXXV.	XL.	XLV.	L.	LV.
Poids moyen	2013g	2106s	22105	$2203^{\mathrm{g}}$	$2322^{g}$	24878	$2572^{\rm g}$	2710g	2740g	2740 <sup>g</sup>	2745s
Quantité d'urine par kilog. et											-
par 24 heures	$65^{\mathrm{cm}^3}$	$62^{\mathrm{cm}^3}$	$85^{\mathrm{cm}^3}$		112cm3		•		$67^{\mathrm{cm}^3}$	$62^{\mathrm{cm}^3}$	52 <sup>cm³</sup>
Azote total	$455^{mg}$	$545^{\rm mg}$	$622^{\mathrm{mg}}$	$782^{mg}$	$680^{\mathrm{mg}}$	563 <sup>mg</sup>	$557^{\mathrm{mg}}$	575 <sup>mg</sup>	595 <sup>mg</sup>	547 <sup>mg</sup>	473 <sup>mg</sup>
Azote uréique	389	463	476	572	<b>5</b> 07 .	. 425	447	477	490	468	404
Azote purique	38	42	59	91	70	67	66	49	47	43	34
Azote ammoniacal	10	21	47	76	61	52	20	17	20	14	5
Azote aminé	. 7	13	18	20	11	II	7	7	7	5	4
Acide phosphorique total	88	68	57	50	51	<b>52</b>	49	90	86	104	217
Chaux	127	123	165	255	234	318	232	205	162	208	161
Magnésie	119	101	123	173	141	133	109	94	110	$8_2$	. 18
Rapport azoturique (pour 100)	85	85	76	$7^3$	74	75	8o	82	82	85	85
Coefficient d'imperfection uréogénique (coefficient de											
Maillard) (pour 100)	4, ī	6,9	12	14,3	12,4	12,9	5,7	4,7	5,2	5,9	2,1

#### On voit d'après ce Tableau :

- 1º Que le poids des animaux n'a pas baissé à la suite de l'injection d'urohypotensine, mais au contraire a crû régulièrement, même pendant la période où la sensibilité anaphylactique est au maximum (20° jour).
- 2º Que l'excrétion urinaire a également augmenté jusqu'au 20° jour et a décrù à partir de cette date pour redevenir normale vers le 50° jour.
- 3° Que l'azote total et l'azote uréique ont augmenté parallèlement pour atteindre leur maximum au 20° jour. D'autre part, le rapport azoturique atteint son minimum à ce même 20° jour.

- 4º Le coefficient d'imperfection uréogénique, c'est-à-dire le rapport de la somme (azote aminé + azote ammoniacal) à l'azote total va croissant jusqu'au 20e jour, et à partir de ce moment diminue rapidement, ce qui indique une uréogenèse plus parfaite.
- 5° Enfin, l'azote purique atteint aussi son maximum au 20° jour, et son excrétion ne redevient normale qu'au 55° jour. Ces trois résultats rapprochés les uns des autres nous montrent que le coefficient d'utilisation azotée devient de moins en moins bon jusqu'au 20° jour, pour s'améliorer ensuite graduellement et redevenir tout à fait normal au 55° jour.
- 6° Les dosages d'acide phosphorique nous ont donné un résultat curieux. Le minimum est au 20° jour et le maximum au 55°, c'est-à-dire au moment où la période anaphylactique a pris fin. Il semble qu'il se fasse une rétention de phosphore suivie d'une véritable débâcle à la fin. Nous croyons que cette rétention de phosphore est en rapport avec une régénération des cellules nerveuses qui se produit dans le décours de l'anaphylaxie, mais nous ne donnons cette opinion que sous réserve.
- 7° L'élimination urinaire de la chaux et de la magnésie n'autorise aucune induction précise. Cependant, en ce qui concerne la magnésie, si l'on se rappelle que les centres nerveux sont riches en magnésie, on pourrait penser que le chiffre maximum d'excrétion qui se produit au 20° jour indique une altération des cellules nerveuses aboutissant à la mort d'un certain nombre de ces éléments.

Cette hypothèse pourrait nous expliquer l'accroissement de l'azote purique pendant les trois premiers septenaires. Mais il faut ajouter que ce dernier accroissement pourrait être la conséquence également de la leucocytose qui suit l'injection d'antigène; car on sait que toute lymphocytose s'accompagne d'une augmentation de la quantité des bases puriques dans l'urine.

Quoi qu'il en soit, ces résultats, rapprochés de ceux que nous a fournis l'analyse chimique des centres nerveux, nous montrent combien une unique injection d'urohypotensine, tout en laissant aux animaux les apparences d'une santé parfaite, détermine pourtant dans le métabolisme cérébral et dans le métabolisme général des modifications profondes et durables, qu'il n'est pas illogique de considérer comme en relation de cause à effet les unes avec les autres, les altérations de la nutrition générale étant la conséquence d'un métabolisme cérébral troublé.

ANATOMIE COMPARÉE. — La circumduction ne peut pas exister dans l'articulation temporo-maxillo-dentaire. Note de M. Pierre Robin, présentée par M. Edmond Perrier.

Les appareils masticateurs des animaux, qu'ils soient constitués par des mâchoires dentées ou cornées, se sont tous adaptés à leur alimentation, d'après le principe de Lamarck.

Les lois physico-chimiques générales ont présidé à cette adaptation pour régir l'organisation de ces appareils, c'est-à-dire la morphologie de chaque mâchoire; aussi, à cause du principe de : l'action égale à la réaction dans tout système en équilibre, pouvons-nous dire qu'au cours du développement phylogénique des mâchoires (lequel se fait pendant la période d'activité) les efforts masticatoires, supportés par chaque surface antagoniste, sont égaux et de sens contraire, la direction de ces efforts masticatoires restant toujours perpendiculaire aux surfaces antagonistes à cause de la loi du moindre effort.

Il est évident, dans ces conditions, que pendant la période dynamique la résultante des efforts masticatoires supportés par chaque élément représente son axe physiologique, lequel devient l'axe géométrique de cet élément à l'état statique.

Ces axes sont toujours symétriques, comme les éléments auxquels ils appartiennent, par rapport au plan médian.

Les axes physiologiques et les axes géométriques doivent toujours être confondus; tout écart à cette règle constituera une anomalie de forme ou de position, laquelle peut-être congénitale ou acquise.

Comme c'est la fonction masticatrice qui détermine d'une façon impérative la morphologie des mâchoires, sans omettre l'influence de la phonation, de l'affection du développement cérébral etc., sur cette morphologie, ce sera sur la physiologie pendant la période masticatrice que je ferai porter mes considérations.

Appareil masticateur. — Au point de vue mécanique, les mâchoires d'un animal quelconque peuvent toujours être étudiées sous la forme de deux leviers symétriques soudés par leurs extrémités actives, dentées ou cornées, au niveau desquelles se fait l'application de la résistance. L'autre extrémité de ces leviers en constitue le point d'appui sous la forme des articulations temporo-maxillaires, tandis que la puissance est représentée par les muscles qui prennent leur application, d'une manière intermédiaire, au niveau des insertions musculaires.

Grâce au sens dentaire et au sens musculaire ces leviers aux mâchoires, pendant la mastication, restent constamment en équilibre: aussi pouvons-nous affirmer que les directions des efforts masticateurs, appliqués aux surfaces articulaires antagonistes, dentaires et temporo-maxillaires, aussi bien que celle de l'effort musculaire, sont toutes les trois toujours parallèles. Si ces conditions n'étaient pas réalisées l'adaptation (sous peine de mort) se ferait pour qu'elles le devinssent. A cause de ce parallélisme constant et de cette symétrie, les trajectoires que les efforts masticateurs font parcourir aux mandibules ne peuvent être que rectilignes.

D'autre part, l'ensemble des surfaces articulaires dentaires et temporo-maxillaires forme, à cause de leur engrènement, des surfaces gauches engrenées, superposables et symétriques par rapport au plan médian. Ces surfaces gauches engrenées doivent toujours glisser l'une contre l'autre, c'est-à-dire se déplacer parallèlement pendant la période masticatoire, quand les dents glissent les unes contre les autres à la période de clusion, aussi bien qu'à la période d'éclusion quand les aliments séparent les mâchoires, puisque la condition des efforts masticateurs, de direction égale et contraire, doit rester satisfaite, et que les surfaces antagonistes constitutives de ces surfaces gauches sont perpendiculaires à ces directions. Pour que ces deux conditions soient satisfaites, la seconde d'ailleurs étant phylogéniquement la conséquence de la première, les trajectoires ne peuvent être que perpendiculaires ou parallèles au plan médian, par conséquent : impossibilité des mouvements de circumduction pour les mandibules engrenées.

Conclusions. — L'articulation temporo-maxillo-dentaire étant le résultat d'une adaptation simultanée des surfaces articulaires, osseuses et dentaires, à une même fonction; il ne peut y avoir d'autonomie pour chacune d'elles. Conséquemment:

L'étude séparée de la physiologie de l'articulation temporo-maxillaire, d'une part, et de celle des dents, d'autre part, a-t-elle conduit les savants à des interprétations erronées, qui leur ont fait admettre la possibilité de la circumduction, laquelle n'a jamais existé dans aucune mâchoire engrenée.

Aussi tous les travaux qui ont pris pour base la circumduction ou pivotement de la mandibule, autour d'un condyle ou d'un centre imaginaire de rotation, doivent être repris.

ANATOMIE PATHOLOGIQUE. — Recherches cytologiques dans le tétanos humain. Note de M. Y. Manouélian, présentée par M. E. Roux.

En utilisant la méthode de fixation au sublimé à l'alcool acétique de Gilson et la méthode de Mann au bleu de méthyl-éosine pour l'étude histo-neurologique du tétanos humain, nous avons découvert dans le cyto-

plasme et dans les expansions cytoplasmiques des cellules nerveuses de la moelle épinière, surtout dans les neurones de la corne antérieure, des corpuscules particuliers colorés en violet rouge ou rouge franc, de dimension inégale et de forme variable. Disposés d'une façon plus ou moins régulière, ces corpuscules paraissent en voie d'évolution : on peut, en effet, saisir les différentes phases de leur transformation; ils se colorent faiblement en rouge, à un autre stade, ils prennent le bleu, puis ils deviennent de plus en plus pales. Ce qu'il y a de remarquable, c'est que ces éléments manquent absolument dans les cellules nerveuses de la corticalité cérébrale, la corne d'Ammon, etc.; ils n'existent que dans les centres ponto-bulbo-médullaires, et surtout dans les cellules nerveuses motrices, qui sont, comme on sait, en hyperactivité sous l'influence de la toxine tétanique.

D'où viennent ces corpuscules? Normalement, la méthode de Mann ne décèle rien de particulier dans le cytoplasme de ces cellules; même les granulations de Nissl se colorent fort mal ou pas du tout avec cette méthode. Comme il existe entre nos corpuscules et les granulations de Nissl une analogie assez frappante, nous inclinons à penser que dans le tétanos humain, où les cellules motrices subissent des modifications profondes, les corpuscules de Nissl présentent des réactions histo-chimiques anormales; ils se laissent colorer par la méthode de Mann. Seulement, alors que les corps chromatophiles de Nissl sont basophiles à l'état normal, nos corpuscules sont amphophiles ou acidophiles.

Colorons maintenant des coupes traitées par la méthode de Mann avec la méthode de Nissl. Nous verrons apparaître dans l'intérieur des cellules nerveuses un grand nombre de corps basophiles de Nissl qui n'étaient nullement colorés par la méthode de Mann; nous devons conclure dece fait qu'il n'y a qu'une partie, plus ou moins considérable, des granulations de Nissl qui subissent les transformations que nous venons d'indiquer.

La méthode de Nissl, qui permet de constater l'existence des lésions chromatolytiques des cellules nerveuses, ne montre pas ces lésions aussi étendues qu'on pourrait l'attendre. Il existe, en effet, un grand nombre de neurones où les corps chromatophiles sont très abondants.

Enfin, les méthodes de Nissi et de Mann montrent des modifications importantes du noyau des cellules nerveuses, par suite de la diffusion d'une certaine partie de la chromatine du nucléole, le suc nucléaire se trouve plus ou moins fortement coloré. Le nucléole, qui normalement se colore en bleu foncé avec ces deux méthodes, présente quelques sphérules rouges par la méthode de Mann.

Que devient l'appareil neurofibrillaire des cellules motrices dans le tétanos humain? Grâce à une technique appropriée, nous avons pu étudier avec soin cet appareil, et il ressort, de nos recherches, que les cellules motrices contiennent un réseau neurofibrillaire d'une grande richesse et d'une merveilleuse délicatesse, ce qui implique sa parfaite intégrité.

Les faits que nous venons d'exposer nous autorisent à conclure :

r° Qu'il est possible de se rendre compte par la méthode histologique que le passage de la toxine tétanique fait subir des modifications aux neurones moteurs périphériques consistant dans l'apparition, dans le cytoplasme et les expansions cytoplasmiques, de corpuscules qui subissent une série de transformations;

2º Il nous paraît digne de remarque que, pendant que le cytoplasme et les expansions cytoplasmiques du neurone moteur périphérique subissent des changements importants, le réseau neurofibrillaire qui existe dans les mêmes portions de ce neurone garde son aspect normal.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — Rôle de la dissociation des savons dans le mécanisme de l'inactivation des sérums par addition de sels, d'acides dilués, d'acide carbonique ou de globuline. Note de M. J. Tissor, présentée par M. d'Arsonval.

Dans deux Notes précédentes j'ai indiqué le rôle de la dissociation des savons dans le mécanisme de l'inactivation des sérums par la chaleur et par dialyse.

Les lois de la dissociation des savons interviennent également dans l'explication du mécanisme de l'inactivation des sérums par les autres procédés, ainsi que le montrent les faits suivants :

Inactivation des sérums par addition de sels. — A. Les sels précipitants, comme le sulfate de soude par exemple, inactivent les sérums parce qu'ils modifient l'état des deux complexes dont la réunion forme le complément.

L'addition de sels en proportion croissante détermine, en premier lieu, la précipitation progressive des globulines liées aux savons les plus acides. Ce précipité de globulines se redissout, malgré la présence du sel précipitant, si l'on ajoute au sérum une faible quantité d'acali qui ramène le savon acide insoluble à l'état de savon neutre soluble.

Dès que l'addition du sel précipitant commence à déterminer la précipi-

tation des globulines (partie médiane du complément), il se produit une modification corrélative de la partie terminale du complément caractérisée par une augmentation progressive de la proportion de cholestérine directement extractible par l'éther.

Cette modification de la partie terminale du complément, liée à la précipitation des globulines, se manifeste également dans l'inactivation par dialyse ou par l'acide carbonique.

B. L'addition de proportions croissantes de chlorure de sodium, à une solution d'oléate de soude dissociée, détermine progressivement la précipitation du sel acide. Si, au lieu d'agir sur une solution d'oléate de soude, le chlorure de sodium agit sur une solution de sérum-globuline obtenue par dialyse ou par précipitation du sérum par l'acide carbonique, l'effet est tout différent : la solution s'éclaircit progressivement au lieu de précipiter.

L'action que le chlorure de sodium exerce sur l'état colloïdal d'une solution d'oléate de soude dissociée est donc toute différente de celle qu'il exerce sur l'état colloïdal d'un complexe de savon acide lié à un corps albuminoïde.

2° L'addition de proportions croissantes de chlorure de sodium (ou de chlorure de calcium, ou d'autres sels) au sérum y détermine un accroissement considérable, progressif et proportionnel, de l'acidité décelable à la phénophtaléine.

3° L'addition de proportions croissantes de chlorure de sodium au sérum y détermine une diminution croissante de la proportion de cholestérine extractible directement par l'éther, jusqu'à sa disparition presque complète.

4° Les sérums des diverses espèces animales s'inactivent par un contact suffisamment prolongé avec le chlorure de sodium ajouté à saturation. L'ordre de rapidité avec lequel les différents sérums s'inactivent dans ces conditions est le même que l'ordre de leur rapidité d'inactivation par la chaleur ou par dialyse.

Inactivation par l'acide carbonique et par les acides dilués. — On dissocie totalement une solution d'oléate de soude en y faisant passer suffisamment un courant d'acide carbonique. La solution devient d'abord laiteuse par formation d'un savon acide, puis la dissociation se poursuit jusqu'à la libération totale de l'acide oléique.

Dans le sérum suffisamment dilué avec de l'eau distillée, l'acide carbo-

nique, s'emparant de l'alcali du savon, détermine également la formation d'un savon acide insoluble entraînant la globuline.

La précipitation de la globuline entraîne un accroissement de la proportion de cholestérine directement extractible par l'éther; cet accroissement indique une modification colloïdale, identique à celle déjà décrite plus haut, du complexe qui constitue la partie terminale du complément. Cette modification est rendue apparente en agitant suffisamment, avec de l'éther, la partie terminale du complément, non resalée, pour en extraire la cholestérine. En même temps qu'on extrait la cholestérine, on détermine la formation d'un précipité d'albuminoïde d'autant plus considérable que l'agitation est plus prolongée.

Le chauffage, qui détermine une diminution de la proportion de cholestérine extractible directement par l'éther, détermine également une diminution corrélative de la valeur du précipité que l'éther détermine dans la portion terminale du complément non resalé, ce qui indique une fixation plus intime des savons de chlorestérine sur l'albumine, sous l'influence de la chaleur.

Inactivation par addition de globuline. — 1° Quand on dialyse une solution d'oléate de soude contre eau de source, le départ de l'alcali détermine la formation d'un sel acide moins soluble qui donne un aspect laiteux à la solution dialysée. L'activité hémolytique de celle-ci diminue progressivement jusqu'à l'inactivation.

Les globulines étant des complexes de savons acides, inactivent, au moins en partie, les sérums auxquels on les ajoute, en rendant acide le complexe de savon constituant la partie médiane du complément.

Cette conclusion est appuyée, d'autre part, par l'action favorisante qu'exerce l'addition d'alcali sur le pouvoir hémolytique des complexes artificiels de globuline et de savon.

- 2º L'inactivation d'un sérum par addition de globuline n'est pas définitive. La précipitation, par un sel, de cet excès de globuline, rend au sérum son activité.
- 3° L'addition de globuline à un sérum produit un effet variable sur le complexe qui constitue la partie terminale du complément. La proportion de cholestérine extractible directement par l'éther diminue ou augmente selon que la proportion de globuline ajoutée au sérum est faible ou forte.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — Des périodes de latence du Spirille chez le malade atteint de fièvre récurrente. Note de MM. Edm. Sergent et H. Foley, présentée par M. E. Roux.

Diverses explications ont été apportées des périodes d'apyrexie accompagnée de guérison apparente dans la fièvre récurrente, ainsi que du mécanisme des rechutes.

Les uns ont voulu voir des formes de repos dans les Spirilles enroulés ou mis en boule (¹). Des auteurs anglais décrivent des formes de résistance ou d'évolution sous l'aspect de granulations provenant des Spirochètes (²); Novy et Knapp ont montré que le filtrat obtenu à travers des bougies Berkfeld est infectant (³). Metchnikoff pense que les Spirochètes disparaissent par phagocytose dans la rate et que les individus résistants qui survivent causent les rechutes (⁴). D'après Gabritschewsky (⁵), Schellack, ce sont des bactériolysines qui détruisent les Spirilles, l'affaiblissement de ces bactériolysines provoquerait la rechute.

Au cours d'une épidémie de fièvre récurrente nord-africaine (due à Spirochæta berbera Sergent et Foley, 1910), nous avons voulu nous rendre compte du sort du virus dans l'organisme apyrétique, en état de maladie latente, depuis la fin du premier accès jusqu'au début de la première rechute, qui manque rarement.

Nous avons employé comparativement les deux méthodes de la recherche morphologique et de la recherche expérimentale. On prélève du sang aux convalescents dans une veine du pli du coude. Avec chaque prélèvement on fait, d'une part, plusieurs préparations microscopiques et, d'autre part,

<sup>(1)</sup> M. MAYER, Arch. f. Sch. u. Tropenh., Append. I, 1908.

<sup>(2)</sup> A. Breinl, Ann. of Trop. Med., t. 1, no 3, 1907, p. 433. — W.-B. Leishman, Journ. R. Army med. Corps, t. XII, fév. 1909, p. 123-135; Trans. of the Soc. of Trop. Med. a. Hyg., t. III, fasc. 3, janv. 1910, p. 79-95. — A. Balfour, Brit. med. Journ., 1er avril 1911. — H.-B. Fantham, Ann. of Trop. Med. and Paras., t. V, no 3, 1911, p. 479.

<sup>(3)</sup> G. Novy et R.-E. Knapp, VII<sup>o</sup> Réunion annuelle de la Société de Bactériologie américaine in *Bull. Inst. Past.*, t. IV, 1906, p. 242; *Journ. of. inf. dis.*, t. III, mai 1906, p. 291, confirmés par A. Breinl et A. Kinghorn (*Liverp. Sch. of Trop. Med.*, t. XXI, 1906, p. 1).

<sup>(\*)</sup> Arch. de Wirchow, t. CIX, p. 188; Fortsch. d. Med., 1888, p. 83; Ann. Inst. Past., t. X, 1896, p. 654.

<sup>(5)</sup> Ann. Inst. Past., t. X, 1896, p. 630.

on pratique une inoculation (de 10<sup>cm</sup> à 20<sup>cm</sup> de sang) dans le péritoine d'un singe, animal sensible.

Les prélèvements ont été faits presque tous les jours du deuxième au neuvième jour d'apyrexie ( '.).

Les résultats obtenus par l'observation morphologique et par la méthode expérimentale ont été dissemblables :

- 1° Les préparations de sang, fraîches ou colorées, examinées longuement par plusieurs observateurs, n'ont jamais montré de Spirilles, ni d'éléments figurés d'apparence anormale.
- 2° Les inoculations de ces mêmes échantillons de sang aux singes ont cependant infecté ceux-ci, sauf dans un cas où la rechute a été exception-nellement tardive (13 jours). Bien entendu, le sang n'a pas été infectant quand il n'y a pas eu de rechute. Le Tableau suivant donne les détails:

Prélèvement pratiqué auº jour d'apyrexie.	Résultat de l'inoculation au singe.	Incubation chez le singe inoculé.	Rechute du malade après jours de maladie.
2°		i	6 jours
. 2°	<del>+</del> 0	9	6 jours. Pas de rechute.
2 <sup>e</sup> .	+	6	8 jours.
4e.	Q		Pas de rechute.
, 5°	•		Pas de rechute.
5°	O-		Pas de rechute.
5°	+-	6	8 jours.
· 6e	+	5	?singe sacrifié.
7 <sup>e.</sup>	+	4	8 jours.
$b_{\sigma}$	<b>Q</b> )		13 jours.

On remarquera que la durée de l'incubation chez le singe inoculé est d'autant plus courte que le sang inoculé à ce singe a été prélevé au convalescent à un moment plus tardif de la période d'apyrexie.

Ce fait est favorable à l'idée d'une évolution périodique du virus dans l'organisme apyrétique du convalescent, évolution qui aurait une durée de 8 à 10 jours en moyenne, comme l'intervalle d'apyrexie. Cette évolution se continuerait simplement chez le singe inoculé.

En conclusion, le virus de la fièvre récurrente existe, dans le sang circulant, depuis le début jusqu'à la fin de la première période d'apyrexie, sans

<sup>(\*)</sup> D'après nos observations cliniques, dans la récurrente nord-africaine, la première période d'apyrexie a une durée moyenne de 8 à 9 jours. Les chiffres extrêmes sont 6 jours et 13 jours, exceptionnellement 16 jours.

que les spirilles y soient décelables pendant ce temps à l'examen microscopique. Le virus doit donc revêtir, au cours de l'apyrexie, une autre forme d'évolution très petite.

Nous avons constaté dès 1908 des faits analogues avec le même virus de la fièvre récurrente dans le corps des poux (¹).

EMBRYOGÉNIE. — Sur l'existence de phénomènes de parthénogenèse naturelle rudimentaire chez le Crapaud commun (Bufo vulgaris Laur.). Note de M. LÉCAILLON, présentée par M. Henneguy.

Actuellement, l'importance scientifique qui s'attache à l'étude de l'œuf non fécondé des Batraciens peut être envisagée à un triple point de vue :

- 1º Y a-t-il, chez les Batraciens, des phénomènes de parthénogenèse naturelle rudimentaire analogues à ceux qui existent chez les Oiseaux?
- 2º Si ces phénomènes existent, quelle ressemblance présentent-ils avec les faits de parthénogenèse traumatique décrits par M. Bataillon et d'autres biologistes?
- 3º Peut-on tirer, de ces phénomènes, quelque précision relativement au rôle réel que remplit le spermatozoïde dans l'acte de la fécondation normale de l'œuf?

A diverses reprises, quelques naturalistes ont émis l'idée que les œufs non fécondés de la Grenouille peuvent se segmenter naturellement. Mais cette opinion n'a pas été acceptée, car elle n'a pas été jusqu'ici sérieusement démontrée. A la suite de recherches dont je résume ci-après les résultats actuellement acquis, je la crois absolument exacte, à la condition toutefois de donner au mot segmentation son sens le plus général, car entre la segmentation normale et la segmentation parthénogénésique du Crapaud il y a, ainsi qu'on va pouvoir en juger, des différences considérables.

a. Si l'on capture des couples de Crapauds communs au moment où la femelle vient de commencer à pondre, si l'on sépare les mâles des femelles et si on lave avec soin ces dernières d'abord à un courant d'eau pure, puis à l'eau distillée et enfin avec une solution de sublimé à 1 pour 1000, lesdites femelles, placées dans un réservoir d'eau pure, ne tardent pas à continuer leur ponte (au bout de quelques heures, en général). L'expérience démontre qu'aucun des nouveaux œufs pondus ne se transforme en embryon, c'est-à-dire n'a été fécondé, ce qu'il était facile de prévoir d'ailleurs.

On obtient exactement le même résultat avec des Crapauds capturés avant

<sup>(1)</sup> Ann. Inst. Past., t. XXIV, mai 1910, p. 337.

l'époque de la ponte et conservés accouplés, en aquarium, pendant un temps suffisant. Ici encore l'expérience démontre que les œufs pondus par la femelle 'après qu'elle a été désaccouplée et lavée soigneusement ne donnent naissance à aucune larve, tandis que les œufs pondus avant le désaccouplement sont féconds.

b. Les œufs non fécondés, obtenus comme il vient d'être indiqué, subissent cependant une segmentation tout à fait rudimentaire et extrêmement anormale par rapport à celle qui se produit dans les œufs fécondés.

En général, quelques heures après la ponte, il apparaît, à leur surface, des plis (ou ondulations) peu saillants, rapprochés les uns des autres au nombre de 4 ou 5, à peu près parallèles entre eux, et ne s'étendant, dans le sens de la longueur, que sur une faible partie de l'œuf. Ces plis semblent se former sur tous (ou à peu près tous) les œufs. Les sillons qui les séparent s'enfoncent très peu profondément dans la masse vitelline.

- c. Outre les sillons qui viennent d'être indiqués, on trouve aussi, dans la plupart des œufs, un, deux ou trois sillons beaucoup plus nets, rectilignes, s'enfonçant davantage vers l'intérieur de l'œuf. Ils sont plus ou moins nettement parallèles aux précédents et situés dans leur voisinage. Ces sillons n'occupent également qu'une faible étendue, à la surface de l'œuf.
- d. Dans un très petit nombre d'œufs seulement, il se forme ensuite des sillons plus développés, simulant parfois assez bien les sillons de segmentation qui se produisent dans l'œuf fécondé. La surface de l'œuf se trouve alors parfois subdivisée en compartiments assez nombreux, par des sillons assez profonds (mais n'atteignant pas le centre de l'œuf) qui se réunissent les uns aux autres de diverses manières. Les segments ainsi délimités sont très inégaux la plupart du temps, et l'on n'observe que très rarement des aspects rappelant celui des œufs normalement segmentés.
- e. Si l'on compare ces faits à ceux qui ont été décrits dans les œufs de Grenouille qu'on pique en vue d'y provoquer un développement parthénogénésique, on est frappé de la ressemblance que l'on constate. D'après un travail récent de Maurice Herlant (¹), par exemple, on n'observe, sur les œufs de Grenouille piqués avec un stylet de verre, que quelques sillons superficiels incomplets, tardifs, parfois même que de simples plissements plus ou moins fugaces. Il est permis de croire, alors, que la simple piqure

<sup>(1)</sup> Étude sur les bases cytologiques du mécanisme de la parthénogenèse expérimentale chez les Amphibiens (Arch. de Biologie, t. XXVIII, 1913).

de l'œuf ne communique en réalité, à celui-ci, aucune propriété nouvelle, puisqu'il peut déjà, sans être piqué, subir la même segmentation.

f. Chez les Batraciens comme chez les Oiseaux, le spermatozoïde, lorsqu'il féconde l'œuf, ne lui communique pas l'aptitude à la segmentation, mais des propriétés nouvelles en vertu desquelles la segmentation sera mieux orientée et la bonne marche du développement assurée. Il y a cependant, entre les Oiseaux et les Batraciens, cette différence que chez les seconds de ces Vertébrés la segmentation qui se produit normalement dans l'œuf non fécondé est beaucoup plus rudimentaire et irrégulière encore que chez les premiers.

ENTOMOLOGIE. — L'intestin terminal et les glandes rectales de quelques Carabides. Note de M. L. Bordas, présentée par M. Edmond Perrier.

Les glandes rectales, qui existent chez un grand nombre d'Insectes, sont très variables quant à leur nombre et à leur disposition. Leur signification morphologique et surtout leurs fonctions physiologiques sont encore énigmatiques. Nous avons, à diverses reprises, étudié ces organes chez les Hyménoptères (1894), chez les Orthoptères (1897) et chez les Lépidoptères (1911).

Ces glandes apparaissent extérieurement chez les Orthoptères, sous la forme de six longs bourrelets blanchâtres, équidistants et parcourant longitudinalement tout le rectum. Elles proviennent uniquement d'un développement local exagéré de l'assise épithéliale de l'intestin postérieur. Il est facile, en effet, de suivre tous les termes de passage entre les cellules normales occupant le fond des replis et celles constituant les glandes proprement dites. La forme des bourrelets est des plus variables : prismatique ou pyramidale.

Le nombre de ces glandes varie également dans les divers ordres de la classe des Insectes. Chez la plupart des familles des Lépidoptères, on en compte jusqu'à deux cent cinquante. Dans les autres groupes des Hexapodes, elles sont beaucoup moins abondantes. C'est ainsi que certains Diptères n'en possèdent que quatre, que les Hyménoptères, les Névroptères et les Orthoptères n'en ont que six, etc... Les larves (sauf de très rares exceptions), les Coléoptères et la plupart des Diptères en sont dépourvus. Jusqu'ici, elles n'ont pas été signalées chez les Coléoptères. Nous les avons cependant rencontrées dans quelques espèces (Procrustes) de la famille des Carabides.

L'intestin terminal du Procrustes coriaceus L. présente les caractères suivants : c'est un canal régulièrement cylindrique, court et presque rectiligne. Il reçoit, à son origine, les quatre tubes de Malpighi et présente extérieurement une série de bande-lettes longitudinales, qui sont dues soit à des replis épithéliaux internes, soit à des faisceaux musculaires disposés dans le sens antéro-postérieur.

Le tube se rétrécit en arrière et présente une valvule interne plissée, qui marque l'entrée d'une vaste poche ou ampoule rectale. Cette dernière, de forme ovoïde. présente à sa surface six bandelettes blanchâtres, dirigées d'avant en arrière, dues à des épaississements épithéliaux, comparables, de tout point, aux organes que nous avons déjà décrits, chez les Hyménoptères et les Orthoptères, sous le nom de glandes rectales.

Ces bandelettes, allongées et de forme rectangulaire, ont leurs extrémités arrondies et s'arrêtent à une certaine distance des deux extrémités de l'ampoule.

Entre les glandes rectales, se trouvent d'autres bandelettes, très grêles, dues à des

replis épithéliaux, et beaucoup plus longues que les précédentes.

Chaque bourrelet glandulaire présente à peu près les mêmes éléments histologiques que la paroi de l'intestin terminal : les différences portent surtout sur la structure de l'épithélium. On trouve, en allant de l'intérieur vers l'extérieur : 1° une membrane ou intima chitineuse; 2° une assise de grosses cellules cunéiformes; 3° une membrane basilaire ou propria; 4° du tissu conjonctif et des terminaisons trachéennes; 5° des muscles circulaires; 6° des faisceaux musculaires longitudinaux et une très mince membrane ou tunique péritonéale externe.

MORPHOLOGIE DYNAMIQUE. — La vibration propulsive. Vol plané et vol battu chez les oiseaux. Note de M. Frédéric Houssay, présentée par M. P. Villard.

On distingue chez les oiseaux deux sortes de vol, le battu et le plané, différant à ce point que le dernier est considéré comme s'effectuant sans travail musculaire, ce qui est un insoutenable paradoxe. On a tant écrit sur ces sujets qu'il m'est impossible d'en ébaucher ici une bibliographie; je le ferai ultérieurement, me bornant à présenter mes idées. La théorie que je veux émettre dérive directement de mes recherches sur les poissons (') qui déjà la faisaient prévoir, mais je n'ai pas voulu la produire avant de l'avoir confirmée par l'étude directe des faits et par une longue suite d'ohservations et d'expériences.

Pour la commodité de l'exposé, séparons deux actes dans la progression des oiseaux : 1° une sustentation; 2° une avancée horizontale. Le premier

<sup>(1)</sup> Houssay, Forme, puissance et stabilité des poissons. Paris, Hermann, 1912.

est déjà bien exprimé dans son principe et rien de fondamental ne manque pour qu'il soit intelligible; le second me semble tout à fait incompris. On ne comprend bien que l'avancée descendante que je laisse absolument de côté, concentrant l'attention sur le vol horizontal ou ascendant.

On a coutume de dire un battement d'aile, traduisant ainsi la vision d'un corps fixe et d'une aile mobile. Or, dans le système d'un oiseau au vol, rien n'est fixe que relativement. Dans le plein vol, quand la vitesse acquise est déjà grande, on peut dire que, par son inertie supérieure et son effacement dans le vent relatif, le corps est relativement fixe sur sa trajectoire et l'aile relativement mobile. Mais il est plus fructueux de se représenter les cas où, la vitesse horizontale étant faible comme dans l'envol battu, l'aile sans doute est mobile, mais le corps aussi, car il effectue d'amples balancés sur l'axe des ailes qui est la région la plus fixée (films ralentis). Enfin, lorsque l'aile est fortement appuyée sur l'air par sa grande surface élastique, comme dans le vol plané, la région la plus fixe est l'aile et il vaut mieux alors se représenter le corps comme battant sur l'aile. Ce battement consiste dans le relèvement du corps, ou plutôt de sa partie arrière qui contient le centre de gravité, autour de l'axe des ailes et en sa retombée. Le relevement se fait par la contraction de tous les muscles pectoraux et thoraciques moins un, le petit pectoral; le rabaissement a lieu presque exclusivement sous l'influence de la seule pesanteur.

Le rythme de soulèvement et de retombée du corps est aisé à se figurer sur l'oiseau qui plane horizontalement en air calme, ce qui est, quoi qu'on dise, la plus jolie condition du vol. Si l'aile offre un bon appui, ce balancement périodique ou vibratoire n'a pas besoin pour être puissant d'une grande amplitude, pas besoin de l'amplitude qui le rendrait visible et il suffit pour donner de l'avancée. Imaginons un oiseau parti d'un point élevé et acquérant par sa chute la vitesse nécessaire à sa sustentation, immédiatement le balancement rythmique ou vibratoire agit. Je dis que c'est lui qui, à partir de ce moment, est créateur de la vitesse horizontale et qu'il suffit pour l'entretien ou même l'amélioration de la sustentation initiale.

Que le balancement périodique d'un système élastique, où tout est épaissi à l'avant, aminci à l'arrière, puisse être propulsif, j'en ai déjà donné et j'en donnerai encore prochainement des preuves directes et expérimentales. Ce n'est, au reste, qu'un cas particulièrement favorable des relations étroites et réversibles entre les phénomènes tourbillonnaires, la translation longitudinale et la vibration transversale qui forment la trame de mon livre sur les poissons. La vibration propulsive, perpendiculaire à l'axe du mouvement, manifeste chez les poissons, se retrouve sur les oiseaux, comme aussi bien chez tous les animaux rapides qui prennent appui sur le fluide mème dans lequel ils sont immergés; elle a un caractère de grande généralité; c'est un phénomène des plus importants.

Par une série très continue d'intermédiaires, le vol battu se rattache au vol plané. La variable qui crée les différences est la surface relative et l'élasticité de l'aile qui, se réduisant, offrent un appui moindre et, par suite, une moindre fixité pour l'aile. L'air s'enfonce sous elle quand les muscles y veulent prendre appui pour soulever l'arrière du corps; d'où l'introduction progressive du battement qu'on ne doit jamais dire ramé, car jamais l'aile ne revient ouverte d'avant en arrière. Il s'agit toujours d'une vibration transversale d'amplitude et de fréquence variables. Entre les deux sortes de vol, il y a juste les mêmes différences qu'entre la marche sur neige épaisse et molle avec ou sans skis, la marche sur glace avec ou sans clous, et la marche sur grève résistante ou sur vase : la valeur de l'appui est seule en cause. Sans doute, le moindre appui exige un plus grand travail musculaire, mais celui-ci n'est nul dans aucun cas.

La théorie est ainsi présentée dans son essentiel et dégagée des faits très nombreux dont elle sort et qu'elle relie parfaitement. Je voudrais cependant, par un seul cas très sûr, montrer le rapport entre les deux vols. Souvent les oiseaux rencontrent du vent qu'ils sont incapables de remonter; cela arrive par exemple avec du vent de 8<sup>m</sup> à la seconde pour les hirondelles, martinets, corneilles, choucas, avec du vent de 15<sup>m</sup> à 20<sup>m</sup> pour les pigeons. Au moment où ces oiseaux sont immobilisés malgré leurs efforts, ils se mettent à planer et peuvent ainsi gagner contre le vent jusqu'à lassitude. Donc avec une même force musculaire, le plané donne plus de vitesse que le battu; il est plus puissant, toutes choses égales d'ailleurs. Si l'on considère non plus un seul oiseau, mais l'ensemble des oiseaux, toutes choses ne demeurent pas égales d'ailleurs; le planeur ordinaire, utilisant souvent son rendement supérieur, n'exerce pas autant sa musculature qui se développe moins, aussi est-il plus vite calé que les autres oiseaux par les circonstances difficiles.

Dans le plané terminal dont nous parlons, on comprend que le vent accru donne une sustentation plus grande, l'aile devient plus fixe; d'autre part, le corps, effacé avec force dans le lit du vent, ne retombe pas beaucoup et ne peut donc être relevé pour des battements de grande amplitude comme il en effectue dans l'envol; les battements corporels de faible amplitude sont seul permis, c'est le vol plané obligatoire. Un vent encore plus fort, bloquant le corps horizontal sans lui permettre de retomber du tout rendrait l'oiseau rigide et ne lui permettrait plus aucune avancée. On comprend alors pourquoi les palmipèdes dont l'abdomen est long, lourd et difficile à bloquer sont capables de voler et de planer dans des vents calant tous les autres oiseaux.

Il résulte aussi de tout cela que, par sa rigidité constitutionnelle, l'aéro-

plane est dans la condition de l'oiseau calé; sa carrière commence quand celle de l'oiseau finit; toutes les comparaisons faites jusqu'ici entre les deux systèmes reposent sur une extrapolation qu'il faudraît justifier.

HYGIÈNE ALIMENTAIRE. — De la tyrosine cristallisée dans les fermentations microbiennes. Note de M. Maurice Piettre, présentée par M. A. Dastre.

L'étude des matières alimentaires d'origine animale montre qu'elles peuvent s'altérer, sous l'influence des bactéries, suivant deux processus différents mais souvent simultanés, par souillures des surfaces ou infections des parties profondes.

I. Nous avons montré que la putréfaction profonde se fait surtout par la voie sanguine et pendant la période de refroidissement du cadavre.

Sur les cadavres des gros animaux toujours éviscérés aussitôt après l'abatage, les bactéries pénètrent par les vaisseaux et gagnent le centre des masses musculaires.

Les souillures ont lieu, au contraire, au niveau des muqueuses intestinales sur les cadavres des petits animaux (volailles, gibiers) non éviscérés ou éviscérés trop tard.

Cette toute première phase est caractérisée par une fermentation ammoniacale et sulfhydrique qui s'accompagne d'un verdissement des tissus et surtout des graisses superficielles aux dépens de la matière colorante du sang. L'agent actif est un *proteus* que nous avons décrit (¹).

Plus tard, ou parfois en même temps, entrent en jeu d'autres espèces (staphylocoques, streptocoques, cocci divers, coli-bacilles) qui peuvent modifier la nature des fermentations, comme nous allons le démontrer.

La putréfaction superficielle, essentiellement banale et contingente, se traduit par un ramollissement superficiel qui ne progresse que très lentement. Au point de vue de ses conséquences économiques elle est infiniment moins grave que la putréfaction profonde qui peut compromettre en quelques heures, si les conditions de température sont favorables, des masses énormes de viandes.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus de la Société de Pathologie comparée (novembre-décembre 1912).

La connaissance de la putréfaction profonde permet de fixer d'une façon scientifique le rôle utile du froid dans la conservation des viandes. On peut en dégager trois conclusions importantes :

- r° Les muscles d'un animal sacrifié en bonne santé sont pratiquement stériles:
- 2º Les carcasses doivent être refroidies aussitôt après leur préparation pour diminuer ou éviter la multiplication des germes et leur pénétration dans les parties profondes par les vaisseaux;
  - 3º On ne doit confier au froid que des viandes stériles en profondeur.

II. En hygiène alimentaire l'examen des viandes soumises au froid est rendu extrêmement délicat par suite des modifications des caractères physiques, consistance, couleur, odeur. Des recherches bactériologiques seraient nécessaires dans chaque cas, ce qui est matériellement impossible. Nous avons donc recherché un indice permettant de reconnaître et d'étudier les lots suspects.

Par des recherches très nombreuses, nous avons constaté que les viandes, volailles ou gibiers, soumis longtemps au froid et après une préparation défectueuse, présentent fréquemment dans leurs tissus de très petits amas blancs ou grisâtres ressemblant à de vrais corps étrangers.

A la surface des muscles ce sont des grains de la grosseur d'une tête d'épingle, arrondis, enchâssés le long des fibres musculaires.

Au centre on rencontre plus fréquemment des stries cristallines, soyeuses, brillantes, d'un blanc nacré. Tous les muscles peuvent en contenir, depuis les pectoraux si tendres du poulet jusqu'aux muscles si épais, si denses du gésier du canard et de l'oie. Les ganglions intermusculaires sont souvent riches en ces dépôts particuliers.

Écrasés, ces grains se montrent formés de fines aiguilles brillantes, déviant fortement la lumière polarisée.

Isolées en quantité suffisante, ces aiguilles sont solubles à chaud dans l'eau distillée et reparaissent par refroidissement; dissoutes très aisément dans l'ammoniaque, elles fournissent de superbes paillettes nacrées, soyeuses après évaporation d'AzH<sup>3</sup>. Enfin la solution aqueuse additionnée de suc de Russules brunit rapidement et donne un dépôt noir de mélanine.

Il s'agit donc bien de tyrosine cristallisée qui résulte de fermentations microbiennes comme l'indiquent les prélèvements faits au niveau de ces amas. On isole des proteus, et surtout diverses variétés de staphylocoques; dans certains cas, les germes ne sont plus revivifiables par les cultures.

Nous avons retrouvé de la tyrosine même dans des produits soumis à la cuisson. Dans un fragment de jambon frigorifié pesant 1<sup>kg</sup>, 700 après cuisson, nous avons isolé 0,145 de cristaux.

C'est l'action prolongée du froid qui provoque la cristallisation de la tyrosine et cette action appliquée à des solutions aqueuses de tyrosine permet d'obtenir à la longue une précipitation presque complète de ce corps.

Cette notion explique l'intérêt qu'il y a à soumettre au froid les réactions diastasiques de digestion ou certaines fermentations microbiennes. Nous avons vérifié notamment que des digestions pancréatiques artificielles, qui n'avaient pas donné à l'étuve de tyrosine visible, pouvaient en abandonner de cristallisée après refroidissement.

D'ailleurs dans la pratique, nous avons constaté que sur les cadavres de poulets frigorifiés, l'intestin contient à l'état cristallisé, grâce au refroidissement, la tyrosine de digestion ou de fermentation. En outre, lorsque la mise au froid a été trop tardive ou la conservation mauvaise, on retrouve de la tyrosine dans l'épaisseur des parois intestinales, sur la face péritonéale, dans le péritoine lui-même, au niveau et dans l'épaisseur de la rate, du foie, etc.

III. Au cours de ces recherches sur la putréfaction des viandes, nous avons eu à examiner des altérations très particulières des muscles sur des jambons conservés depuis 15 mois environ. A côté de fragments ramollis, pulpeux, il existait des masses ayant conservé leur forme, leur consistance, mais présentant des îlots blanchâtres, dans la direction axiale des muscles.

Ces îlots qui remplaçaient des fibres musculaires étaient formés d'aiguilles cristallines, brillantes, soyeuses, faciles à identifier avec de la tyrosine. D'une de ces trabécules nous avons isolé 0, 126 de tyrosine cristallisée.

Il est difficile de ne pas rapprocher cette description sommaire de celle qui a été donnée du gras de cadavre ou adipocire, d'après les travaux de Chevreul. Mais dans notre observation il s'agissait d'un feutrage d'aiguilles de tyrosine et non, comme on l'admet dans l'adipocire, de cristaux d'acides gras dont on ne peut s'expliquer la formation, ni par saponification des faibles quantités de matières grasses contenues dans les fibres musculaires, ni par dédoublement fermentatif de la molécule albuminoïde dans laquelle aucun procédé chimique n'a pu encore révéler la présence de chaînes de ce groupe.

Conclusion. - La tyrosine peut donc être un excellent indicateur des

fermentations les plus fréquentes dont les viandes de boucherie, volailles, gibiers, etc. sont le siège, elle est aussi un réactif précieux du froid qui, précisément, a pour effet d'atténuer les caractères physiques de ces fermentations.

La présence de cette substance dans les muscles et dans tous les autres organes ne contenant pas normalement de produits de la digestion, justifie la suspicion de putréfaction et rend nécessaire, au point de vue de l'hygiène alimentaire, un examen approfondi dans chaque cas.

GÉOLOGIE. — Les Sables des Landes dans leurs relations avec les terrasses de l'Adour. Contribution à l'étude de leur origine et de leur âge. Note de M. J. BLAYAC, présentée par M. Pierre Termier.

Les études dont je suis chargé par le Service de la Carte géologique de France en vue de l'établissement de la Carte au \(\frac{1}{320000}\) m'ont amené à faire de nouvelles observations sur les relations des Sables des Landes et des terrasses de l'Adour, observations qui corroborent celles que j'ai récemment recueillies dans la basse vallée de la Garonne (').

La formation désignée sous le nom de Sables des Landes et sur l'origine et l'âge de laquelle les auteurs ne sont pas encore d'accord comprendrait, d'après Jacquot, Raulin, MM. Linder, Fallot et d'autres, non seulement des sables siliceux, mais aussi des argiles à graviers et des graviers. J'ai montré que, dans le Médoc, entre Beautiran et le bec d'Ambez, cette formation, pliocène pour les uns, quaternaire pour d'autres, en comporte, en réalité deux bien distinctes : 1° des sables vraisemblablement d'origine éolienne et provenant des dunes du littoral; 2° des alluvions fluviatiles (graviers, sables argileux et argiles à graviers) appartenant aux terrasses de la Garonne.

Dans la partie du bassin de l'Adour, comprise sur la feuille au \(\frac{1}{80000}\) de Mont-de-Marsan, on se rend compte aisément, grâce aux travaux de mes devanciers, qu'il y a, sur la rive gauche du fleuve, trois terrasses nettement étagées au-dessus de la plaine actuelle.

La plus élevée, celle qui est visible au pic de Montsoué (167<sup>m</sup>) est, à la longitude de Saint-Sever, à 150<sup>m</sup>-170<sup>m</sup>. Je ne dirai rien, aujourd'hui, de cette terrasse qui est

<sup>(1)</sup> J. Blayac, Relations des Sables des Landes avec les terrasses de la Garonne (Comptes rendus, décembre 1913).

assez mal connue, très démantelée et n'offre pas un seul témoin sur la rive droite, dans la plaine landaise; son âge reste encore imprécis.

La deuxième terrasse, celle de Saint-Sever est, à la même longitude, à une altitude de 90<sup>m</sup>-120<sup>m</sup>. Quoique très entaillée par le ruissellement, on peut la suivre sur de grandes étendues de la rive gauche entre Saint-Sever et Mugron et au delà. Sur la rive gauche, j'incline à croire que les dépôts indiqués sous les termes de glaises bigarrées, m<sup>4</sup>, font partie de cette terrasse:

Ils sont formés d'argiles où se voient des lits de graviers de quartz roulés et de diverses roches pyrénéennes (quartzites) semblables à ceux de la terrasse moyenne. Ils affleurent sous les sables des Landes en maints endroits, constituant, suivant la juste expression de Jacquot et de Raulin, de remarquables oasis où les cultures sont aussi variées qu'en Chalosse. Leur altitude, à la longitude de Saint-Sever ou de Mugron, est la même que celle de la deuxième terrasse en ces localités (exemple Villenave, 114m; Beylongue, 90m). De l'avis même de Jacquot et Raulin ces dépôts m<sup>4</sup> n'appartiennent pas aux sables des Landes; ces savants les classent, avec doute d'ailleurs, dans le Miocène supérieur. Mais, par l'altitude régulièrement décroissante de leurs affleurements entre la longitude de Saint-Sever et la mer, sur la rive droite de l'Adour, il y a lieu de supposer que ces glaises bigarrées à graviers font peut-être partie de la terrasse moyenne du fleuve dont les crues de débordement ont pu aisément se répandre très au loin vers le Nord sur la plaine landaise exondée depuis la fin de l'Helvétien.

Quoi qu'il en soit, les sables des Landes (sensu stricto) dépourvus de graviers et d'argile recouvrent directement ces sédiments  $m^i$  et en sont bien indépendants.

La terrasse inférieure est à une altitude qui varie entre 40<sup>m</sup> et 70<sup>m</sup>; elle domine la plaine d'inondation de 10<sup>m</sup> environ; elle a été parfaitement reconnue en bordure de la vallée (rive landaise) entre Saint-Sever et Goutz, par Jacquot et Raulin qui, à tort de toute évidence, l'indiquent surmontant les sables des Landes. Son âge est nettement précisé car c'est d'elle que proviennent les restes d'Elephas primigenius cités par Raulin aux environs de Mont-de-Marsan (¹). Cette terrasse n'a pas été signalée plus au Nord par mes savants prédécesseurs. Je l'ai suivie dans la vallée de la Midouze, affluent de l'Adour, qui l'a mise à jour sur une grande partie de ses berges entre Mont-de-Marsan et Tartas où on la voit constituée par d'énormes amas de galets et graviers de quartz, de quartzite, de granite et d'autres roches pyrénéennes, même calcaires. A noter que le bassin de la Midouze est entièrement fait de terrains tertiaires (calcaires, mollasses, faluns, etc.).

Tous ces éléments lithologiques sont d'ailleurs les mêmes que ceux de la terrasse inférieure qui borde la plaine d'inondation (Benquet, La Mothe, Goutz, etc.). En remontant le cours de quelques rivières affluentes de la

<sup>(1)</sup> V. RAULIN, Notes géologiques sur l'Aquitaine, 1 vol. in-80, 1859, p. 398.

rive droite de la Midouze, on peut encore voir les mêmes alluvions, mais d'un calibre de plus en plus petit, passer à des argiles à graviers et à des glaises exploitées pour la tuilerie. Ces dépôts alluvionnaires, toujours recouverts par les sables des Landes, ont une puissance qui, dans la vallée de la Midouze, à Meilhan, par exemple, atteint de 15<sup>m</sup> à 18<sup>m</sup>. En raison de leur altitude régulièrement décroissante, il me paraît certain qu'il faut leur attribuer les argiles de Magescq, localité située à 18<sup>km</sup> de l'Adour, dans l'angle S.W. de la feuille de Mont-de-Marsan, où MM. Dubalen et Harlé ont découvert des restes remarquables d'Elephas primigenius et de Rhinoceros tichorinus, sous les sables des Landes.

Il faudra certainement considérer comme faisant partie de la terrasse inférieure les argiles à graviers que j'ai reconnues dans le cours inférieur des affluents de la Midouze et qui, jusqu'à ce jour, avaient été confondues dans le complexe de la formation du Sable des Landes. Ces rivières, dans leur cours inférieur, ont creusé leur lit dans ces argiles à graviers; dans leur cours supérieur, elles ont entamé les argiles à graviers de la terrasse moyenne; aussi peut-on constater dans le lit et sur les berges des cours d'eau de nombreux graviers mélangés aux sables des Landes remaniés par l'eau courante. Le mélange de sables et de graviers se trouve nettement cantonné aux abords immédiats des thalwegs; c'est un dépôt alluvionnaire récent.

En résumé, aussi bien dans le bassin de l'Adour que dans celui de la Garonne, la formation désignée sous les termes de Sables des Landes doit désormais être subdivisée en deux parties bien distinctes et d'âge différent:

1º Un sable siliceux, vraisemblablement éolien, postérieur au dépôt de la terrasse inférieure des deux fleuves, c'est-à-dire de la terrasse à *Elephas primigenius*, et provenant sans doute des dunes du littoral.

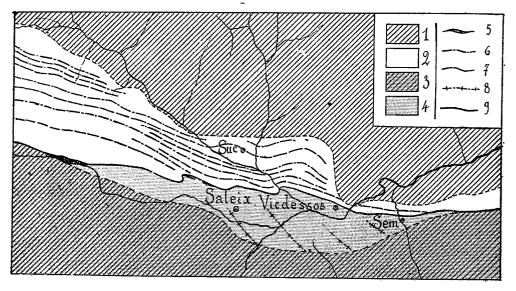
2° Des alluvions fluviatiles déposées par la Garonne et par l'Adour (graviers, argiles à graviers), appartenant suivant leur altitude, soit à la terrasse inférieure, soit à la terrasse moyenne de ces deux cours d'eau.

Les sables des Landes (sensu stricto), entièrement dépourvus de graviers, sont partout, dans la plaine landaise, nettement superposés à ces dépôts alluvionnaires.

GÉOLOGIE. — Sur la distinction de deux séries secondaires superposées aux environs de Vicdessos (Ariège). Note de M. Michel Longchambon, présentée par M. Pierre Termier.

La bande de terrains secondaires qui limite au Sud le massif granitogneissique des Trois-Seigneurs, depuis Miglos à l'Est jusqu'à Seix à l'Ouest, suggère à première vue l'idée d'un synclinal, affecté d'une série de replis fortement poussés au Nord. Cette allure est bien certaine au nord d'Aulus et, lorsqu'on descend la vallée entre Aulus et Ercé, on peut reconnaître dans les deux flancs de l'aire synclinale les diverses formations du Secondaire nord-pyrénéen métamorphique, à l'exclusion de l'Albien.

Dans la région de Saleix et de Vicdessos, la seule différence apparente



Échelle :  $\frac{1}{80000}$ .

Terrains primaires du massif des Trois-Seigneurs (nappe B);
 Terrains secondaires métamorphiques et à roches vertes de la nappe B;
 Terrains primaires de la zone primaire axiale;
 Terrains secondaires de la bordure de cette zone (série A);
 Zones de mylonite;
 et 7. Anticlinaux et synclinaux du Secondaire de la nappe B;
 Anticlinaux de la série secondaire A;
 Surface de charriage.

est l'existence des couches noires albiennes, semblant marquer l'axe d'un synclinal. Mais, si l'on examine attentivement la succession des couches à partir de cet Albien, tant vers le Sud que vers le Nord, voici ce qu'on observe sur le méridien de Vicdessos. Au Sud, il existe sous l'Albien une série régulière et normale, peu plissée, formée d'Urgo-Aptien calcaire, fortement imprégné de matière organique, puis de dolomies jurassiques noires et fétides et enfin du Lias noir schisteux et calcaire. Au contraire, au nord de l'Albien se rencontre immédiatement une série très plissée, débutant par une brèche marmoréenne, à laquelle font suite le Lias noir entièrement silicaté et ses calcaires zonés à minéraux (dipyre, etc.), puis les dolomies jurassiques blanches, marmoréennes, à actinote et dipyre,

et enfin la brèche urgonienne très cristalline. Entre l'Albien de Vicdessos et la brèche du Lias, base de la montagne d'Engral, il y a donc un contact anormal.

D'ailleurs, quand on suit pas à pas ce contact depuis Sem jusqu'au petit col de Saleix, on reconnaît nettement l'individualité tectonique du flanc nord du pseudo-synclinal de Vicdessos. C'est l'aire synclinale tout entière d'Aulus, c'est-à-dire un complexe marmoréen avec roches vertes, qui vient reposer sur l'Albien d'une série non métamorphique par l'intermédiaire, tantôt de la brèche du Lias, tantôt des dolomies jurassiques, et, en maints endroits, d'une lame de mylonite grossière, formée de fragments empruntés à toutes les roches nord-pyrénéennes.

En résumé, il y a deux séries pétrographiques et tectoniques dans le Secondaire de Vicdessos: l'une est la couverture discordante du Primaire de Goulier et du Rancié, légèrement chevauchée par le granite aux environs d'Auzat. Elle n'est pas métamorphique et elle s'enfonce sous une série au contraire très métamorphique, extrêmement plissée et présentant, avec le massif granito-gneissique des Trois-Seigneurs, les relations d'une couverture normale.

Cette conclusion confirme pleinement la conception d'une origine charriée pour le massif des Trois-Seigneurs, exposée par M. Léon Bertrand d'après l'étude des environs de Miglos-Larnat et d'Oust-Massat. En outre, en employant la terminologie créée par lui, comme le massif des Trois-Seigneurs appartient à la nappe B, il est naturel d'attribuer l'Albien de Vicdessos et les replis anticlinaux urgoniens de Saleix, du pic de Risoul et de Sem à la réapparition momentanée de la série A, disparue à l'Est depuis Larnat sous les ondulations de la nappe B. C'est ce que traduit la Carte schématique ci-dessus, destinée à préciser la portion correspondante de la feuille géologique de Foix. D'ailleurs, dans la notice tectonique accompagnant les coupes annexées à cette feuille, M. Léon Bertrand avait indiqué la probabilité de cette réapparition (Tectonique de la feuille de Foix : Bul. Serv. Carte géol. de France, n° 134, p. 14).

GÉOLOGIE. — Sur la signification tectonique des plis du faisceau du littoral entre Nice et Menton. Note de M. E. Maury, présentée par M. Pierre Termier.

L'existence d'une grande nappe pyrénéo-provençale et de plis couchés inférieurs appartenant au même système, provenant de grands mouvements du Sud au Nord, vient d'être établie par MM. Léon Bertrand et A. Lanquine, dans le sud-ouest des Alpes-Maritimes, à l'ouest du cours inférieur du Var. M. Léon Bertrand et moi avons pensé qu'on devait rechercher la prolongation des mêmes faits dans la région plus orientale, à l'est du Var, qu'il avait étudiée autrefois; c'est le résultat de ces premières recherches, en partie faites en commun, que j'expose ici.

Au sud de la grande cuvette synclinale de Berre-Contes, comprenant le Nummulitique et le Crétacé supérieur, il existe jusqu'au littoral une série de plis appelée par M. Léon Bertrand Faisceau du Littoral, formée par des plis parallèles à la côte, c'est-à-dire de direction W-E ou WSW-ENE, et ayant pour noyau du Jurassique à faciès provençal. Parmi ces plis, les uns sont directement enracinés, tandis que d'autres sont des digitations d'une nappe pyrénéo-provençale qui s'est étalée au-dessus d'autres plis constituant le bord d'une chaîne formant le prolongement de celle des Maures. Ces plis, qui sont anté-miocènes, ont été ensuite en partie repris par les plissements alpins, de direction inverse, qui en ont déformé l'allure générale.

Au milieu de ces complications, nous avons pu établir qu'il ne reste de cette nappe qu'une partie de ses digitations frontales, plongeant vers le Nord. Ces digitations, parallèles entre elles, ont même orientation que les plis enracinés inférieurs et, à cause des mouvements alpins qui les ont reployés vers le Sud, elles paraissent le plus souvent n'être que des plis autochtones de l'époque alpine. Nous avons pu reconnaître au moins cinq digitations principales qui sont, du Sud au Nord:

- 1º La partie supérieure de la Tête-de-Chien, au-dessus de Monaco;
- 2º L'arête portant la ligne des forts de la Drette au Mont Bataille, audessus de la Turbie;
  - 3º La nappe du Mont Agel;
  - 4º Celle du Mont Baudon;
- 5° Celle du Mont Ungrand, à Saint-Siméon, la plus éloignée de la côte et la moins développée.

Celle du Mont Agel, la plus compliquée, est elle-même formée de plusieurs digitations, qui se sont produites soit par des replis secondaires, soit par glissement des assises, les unes sur les autres. Ces digitations, sur lesquelles sont bâtis les villages de Peille et de Peillon, sont très nettes vers l'Ouest, mais se rejoignent vers l'Est, près de Sainte-Agnès.

Tous ces lambeaux isolés de la grande nappe sont caractérisés par leur même orientation et leur même plongement vers le Nord. On n'a jamais qu'un seul côté du pli, dont il manque tout le flanc inverse; le Trias apparaît le plus souvent à la base du Jurassique, mais extrêment laminé. En dehors de ces digitations, il en existe encore d'autres plus petites, représentées aussi par du Jurassique ennoyé dans du Cénomanien. Enfin, dans la nappe du Mont Bataille, il existe, au-dessus de Saint-Roman, une série d'autres digitations dans la masse même du Jurassique; sur une même coupe Nord-Sud, on y voit plusieurs répétitions des dolomies kiméridgiennes et des calcaires rauraciens et séquaniens, répétitions qu'on ne retrouve plus à l'Ouest.

Au-dessous de cette grande nappe, les plis enracinés apparaissent du côté de l'Ouest. En allant du Sud au Nord, on trouve deux nappes enracinées couchées vers le Nord, dont il manque tout le flanc inverse à noyau triasique et infraliasique, celles de Beaulieu et du Mont Pacanaglia. Cette dernière conserve cependant une partie de son flanc inverse; en allant vers l'Est, il augmente de plus en plus et, après Eze, on voit, au contraire, manquer complètement le flanc sud, par suite de mouvements alpins.

Plus au Nord, au confluent des deux Paillons de Contes et de l'Escarène, en amont de Drap, le pli du Mont Férion, bien enraciné, change de direction pour devenir Ouest-Est; en même temps, il se renverse vers le Sud, au-dessus du vallon de Laghet et sur ce pli vient s'étaler la nappe du Mont Agel. Sur le sentier de Peillon à la Turbie, le passage de ce pli sous la nappe est très visible, et il est facile de suivre la ligne de séparation. Un peu plus à l'Est et au Nord, entre la chapelle de Saint-Pancrace et le pied du Mont Agel, on voit encore un témoin de la zone autochtone, constitué par un bombement de calcaire portlandien, entouré de tous côtés par le Crétacé, apparaissant comme une fenêtre au travers de la nappe déchirée du Mont Agel.

GÉOLOGIE: — La tectonique de la sierra Morena. Note de M. JEAN GROTH, présentée par M. Pierre Termier.

La sierra Morena est une région de plis hercyniens dirigés NW-SE à WNW-ESE, fortement pénéplainés, mais rajeunis à une époque récente.

Au Nord, le synclinal dévono-carbonifère d'Almaden-Puertollano la sépare des Montes de Toledo. A l'ouest de ce bassin, à Almaden, affleure une série dévonienne que j'ai décrite sommairement dans une Note précédente (¹). Limité au Nord et à l'Est par des lignes de contact anormal, ce lambeau a été décroché par l'accident d'Almadenejos de quelques kilomètres au nord du synclinal silurien d'Almadenejos-Brazatortas dont il n'est que le prolongement. A l'Est, à Puertollano, le synclinal silurien s'élargit un peu et contient du Stéphanien à peine plissé.

Au sud de ce bassin, la large vallée de l'Alcudia constitue un anticlinal cambrien que j'ai pu suivre sur plus de 100km de longueur de Peñalsordo au rio Jándula.

Entre l'anticlinal cambrien de l'Alcudia au Nord et l'axe granitique d'Hinojósa-Villanueva de Córdoba au Sud, on rencontre les hautes crêtes de la sierra Morena: sierra Madroña, sierra de Almadén. Ce sont des murailles presque verticales de grès armoricain qui séparent les vallées profondément entaillées dans les schistes à Calymènes (valle del Escorial) ou dans les schistes à Goniatites (Guadalmez). Un régime de plis isoclinaux fait réapparaître trois fois le grès armoricain (Horcajo, El Hoyo). Cette région est limitée au Sud par un grand chevauchement que suit longtemps le rio Guadalmez. Il met en contact anormal le Gothlandien avec des schistes sans fossiles assimilables au Précambrien.

Toute cette région nord de la sierra Morena : bassin d'Almaden-Puertollano, anticlinal de l'Alcudia, synclinal de Guadalmez-El Hoyo, subit un régime de plis isoclinaux affectés seulement d'accidents locaux tels que le décrochement d'Almadenejos ou le chevauchement du rio Guadalmez.

Le centre de la sierra Morena est occupé par un axe granitique très important que j'ai recoupé à Villanueva del Duque Conquista, Villanueva de Córdoba et qui, suivant la carte géologique d'Espagne, se prolonge vers le Sud-Est jusqu'à Linares. Ces granites n'ont donné lieu qu'à un métamorphisme de contact peu important. Ils constituent une grande plaine à reliefs très adoucis.

Au sud de cet axe granitique, on rencontre une série sans fossiles de schistes ardoisiers, de grès et de quartzites que je rapporte jusqu'à nouvel

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 158, 8 juin 1914.

ordre au Précambrien. L'absence de points de repère ne permettrait pas d'en étudier la tectonique sans l'existence d'un lambeau dévonien et surtout sans celle du bassin houiller de Belmez.

J'ai pu suivre, du Zujar au Guadalquivir, ce bassin beaucoup plus étendu que ne l'indique la Carte géologique d'Espagne. Il atteint, d'ailleurs, le Guadalquivir, non pas près de Cordoue, mais à Adamuz en passant au nord des Umbrias.

Au sud de ce bassin, commence une série métamorphique : micaschistes d'El Hoyo, pegmatites de la Sierra de los Santos, granites au confluent du Guadiato et du Guadanuño. Ce métamorphisme est anté-carbonifère.

Dans la partie de la sierra Morena située au sud de l'axe granitique de Villanueva de Córdoba, nous avons affaire à des plis dirigés NW-SE à WNW-ESE et, en général, fortement déversés vers le Nord (bassin de Belmez). Partout où des repères stratigraphiques permettent de les apprécier, on rencontre des accidents importants : une écaille entre Monterrubio de la Serena et Peraleda de Zoucejó, un pli-faille à Espiel, un chevauchement à Villaharta, une série d'écailles au sud-est d'Ovejo. Cette dernière région est une aire de surélévation des plis, fortement métamorphisée et où les rios entament profondément la pénéplaine rajeunie. Le bassin de Belmez, réduit à son flanc sud, se prolonge jusqu'à Adamuz en suivant la vallée du Guadalbarbo comme je l'ai indiqué en 1913 (1). Son flanc nord a disparu et repose sur une série métamorphique qui recouvre elle-même la bande carbonifère du Castillo de Lara-Peñas del Halcón, située plus au Nord. A partir du barrage du Guadamellato, un troisième lambeau houiller (Peñas Rubias-Ermita de Alto Jesús) suit pendant quelques kilomètres le bassin de Belmez-Adamuz qui s'ennoie ensuite sous le Néogène horizontal de la vallée du Guadalquivir. La région des Umbrias d'Ovejo présente donc une structure imbriquée qui fait réapparaître trois fois une même série carbonifère à Productus semireticulatus Martin (Pasada de las Mestas).

La sierra Morena nous apparaît comme une région hercynienne constituée par des terrains sans fossiles : granites, séries métamorphiques, Précambrien et Cambrien de l'Alcudia. L'axe granitique de Villanueva de Córdoba semble avoir joué dès le Cambrien le rôle de barrière émergée au nord de laquelle s'est déposée une série siluro-dévonienne qui a été plissée à l'époque carbonifère. Le Stéphanien de Puertollano, resté subhorizontal, date l'âge des plis hercyniens dans le sud de l'Espagne.

Au Sud, au contraire, une puissante série précambrienne et cambrienne a été fortement métamorphisée et plissée dans le géosynclinal de la sierra de los Santos. C'est transgressivement, sur ces couches déjà atteintes par le métamorphisme, que s'est déposé le Westphalien de Belmez. Il a été plissé à son tour et une poussée venue du Sud a produit les accidents que j'ai sommairement décrits plus haut.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 1. 136, 9 juin 1913.

C. R., 1914. 1er Semestre. (T. 158, No 25.)

Après la période anthracolithique, les plis hercyniens n'ont que peu ou pas rejoué: la région a joué le rôle d'un horst subissant de simples mouvements épéirogéniques. Les plis s'ennoyant vers le SE, descendaient doucement à l'époque néogène sous le golfe du Guadalquivir. Puis un relèvement a eu lieu, maximum semble-t-il dans le sud de la sierra Morena, et portant les dépôts tertiaires à une altitude parfois très grande (420<sup>m</sup> à la Mesa de Matatoros). Ce relèvement de la région a rajeuni l'érosion, donné naissance aux profondes gorges des Umbrias d'Orejo, et obligé de nombreux rios, qui jusque-là coulaient SE à 45° avec le Guadalquivir (rio Guadiato), à abandonner leur lit et à se frayer un passage vers le SW, vers l'aval.

M. Guéritot adresse une Note intitulée : Sur une méthode expérimentale de détermination des courbes métacentriques de l'aéroplane.

(Renvoi à la Commission d'Aéronautique.)

A 16 heures et quart, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 heures trois quarts.

A. Lx.

#### BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

#### Ouvrages reçus dans la séance du 22 juin 1914.

Tables annuelles de constantes et données numériques de Chimie, de Physique et de Technologie, publiées sous le patronage de l'Association internationale des Académies; t. III, année 1912. Paris, Gauthier-Villars, 1914; 1 vol. in-4°.

Les Arachnides de France, par Eugène Simon, Correspondant de l'Institut; t. VI, 1re Partie. Paris, L. Mulo, 1914; 1 vol. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Lehrbuch der abzählenden Methoden der Geometrie, von H.-G. Zeuthen, mit 38 Figuren im Text. Leipzig et Berlin, B.-G. Teubner, 1914; 1 vol. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Le rôle des Mathématiques dans les sciences de l'Ingénieur, par Maurice d'Ocagne. Paris, Armand Colin, 1914; 1 fasc. in-8°. (Présenté par M. Appell.)

Les progrès récents de l'Astronomie, par Paul Stroobant; VI, année 1912. Bruxelles, Hayez, 1914; 1 vol. in-12. (Présenté par M. Deslandres.)

Nova Caledonia: Recherches scientifiques en Nouvelle-Calédonie et aux îles Loyalti, par Fritz Sarasin et Jean Roux. A: Zoologie; i. I, l. IV. Wiesbaden, C.-W. Kreidel, 1914; i vol. in-4°. (Présenté par M. Perrier.)

Société d'Histoire naturelle d'Autun; 26° Bulletin. Autun, Dejussieu et Demasy; 1914; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. A. Lacroix.)

Les pierres précieuses, par Jean Escard. Paris, H. Dunod et E. Pinat, 1914; 1 vol. in-4°. (Hommage de l'auteur.)

Travaux du Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de l'Université de Grenoble, 1912-1913; t. X, 2º fascicule. Grenoble, Allier frères, 1914; 1 vol. in-8°. Mémoires de l'Académie des Sciences, Inscriptions et Belles-Lettres de Toulouse;

11e série, t. I. Toulouse, Douladoure-Privat, 1913; 1 vol. in-8e.

Actes de la Société linnéenne de Bordeaux; t. LXVII. Bordeaux, A. Saugnac, 1913; 1 vol. in-8°.

### ERRATA.

### (Séance du 17 novembre 1913.)

Note de M. Germann, Revision de la densité de l'hydrogène; densité de l'air de Genève:

Page 926, dans le titre, au lieu de F.-O. Germann, lire Albert-F.-O. Germann; au lieu de hydrogène, lire oxygène.

### (Séance du 15 juin 1914.)

Note de M. Hönigschmid et M<sup>lle</sup> Horovitz, Sur le poids atomique du plomb de la pechblende:

Page 1796, dans le titre, au lieu de St.-Horovitz, lire St. Horovitz.

## ACADÉMIE DES SCIENCES.

### SÉANCE DU LUNDI 29 JUIN 1914.

PRÉSIDENCE DE M. P. APPELL.

### **MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS**

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ASTRONOMIE. — Sur les diverses classifications de nébuleuses et amas stellaires, et sur les abréviations employées pour décrire ces objets. Note (¹) de M. G. BIGOURDAN.

1. Les premiers astronomes qui portèrent leur attention sur les nébuleuses ne sentirent pas le besoin d'employer des abréviations pour classer et décrire ces objets, dont le nombre était peu élevé.

Dès 1755, il est vrai, Lacaille divisait en trois « espèces » les nébuleuses qu'il avait observées dans le ciel austral; mais les catalogues de Messier, dont le plus complet indique 103 de ces objets pour le ciel visible à Paris, abandonnent cette classification rudimentaire et donnent les descriptions tout au long.

Quand W. Herschel eut découvert un grand nombre de ces astres, il en établit une classification qui est restée; en outre, il créa, pour les descriptions, un premier système d'abréviations empruntées à la langue anglaise.

Ce système, auquel on a peu à peu ajouté, fut employé successivement par J. Herschel dans ses divers catalogues de nébuleuses, par M. Auwers dans son relevé systématique de nébuleuses de W. Herschel, puis par J.-L.-E. Dreyer dans un supplément au General Catalogue (G. C.) de J. Herschel, dans son New General Catalogue (N. G. C.) et dans les suppléments de ce dernier.

<sup>(1)</sup> Reçue dans la séance du 22 juin 1914.

2. Cependant J. Herschel lui-même avait préconisé une autre classification (†), dans laquelle les nébuleuses et les amas sont ainsi divisés:

Classe I. - Nébuleuses régulières.

Classe II. - Nébuleuses irrégulières.

Classe III. - Amas irréguliers.

Cette classe I comprend les nébuleuses et amas qui présentent vers le centre une condensation plus ou moins prononcée, ou dans lesquels la matière est, à quelque degré, symétrique autour d'un point : elle embrasse donc notamment les nébuleuses planétaires ou annulaires et les amas globulaires.

La classe II, celle des nébuleuses irrégulières, renferme celles où manque toute symétrie de forme; et parmi elles sont les objets les plus remarquables, les plus intéressants du ciel, comme aussi les plus importants par leur étendue, tels que la nébuleuse d'Orion (1976 N. G. C.), celle d'n Argus (3372 N. G. C.), etc.

Enfin la classe III (amas irréguliers) réunit les classes VII et VIII de W. Herschel, avec certains de ses objets de la classe VI.

5. Pour décrire convenablement tous les objets qui constituent chacune de ces trois classes, et en particulier la première, J. Herschel les considère sous les cinq points de vue suivants : étendue, éclat, forme, condensation et résolubilité; et il définit les degrés de chacun de ces points de vue par les chiffres de 1 à 5, conformément au Tableau suivant :

Sub-classification of regular Nebulæ. — Class I.

Sub-classe in respect of	Magnitude.	Bightness.	Roundness.	Condensation.	Resolvability.
1	Great.	Lucid.	Circular.	Stellate.	Discrete.
$2.\dots$	Large.	Bright.	Round.	Nuclear.	Resolvable.
3	Middle-sized.	Faint.	Oval.	Concentrate.	Granulate.
4	Small.	Dim.	Elongate.	Graduating.	Mottled.
<b>5</b>	Minute.	Obscure.	Linear.	Discord.	Milky.

Alors on peut décrire chaque objet au moyen de 5 chiffres; par exemple le nombre « 32155 » exprime la description suivante : *Middle-sized, Bright*, *Round, Discoïd, Milky*, c'est-à-dire: assez grand, brillant, circulaire, discoïde, laiteux.

<sup>(1)</sup> On the Classification of Nebulæ, p. 137-143 des Results of astronomical Observations made... at the Cape of Good Hope..., London 1847.

H. Schultz (1), qui a fait grand usage de ces abréviations, les a précisées; ainsi pour l'étendue il donne, aux notations 1, 2, 3, 4, 5, les valeurs suivantes:

- 1. Étendue supérieure à 4'.
- 2. » comprise entre 2' et 4'.
- 3. » » 1' et 2'.
- 4. » » 20" et 1'.
- 5. » inférieure à 20".

Notons que, plus tard, J. Herschel proposa d'augmenter le nombre de ces divisions.

- 4. Cette classification et ce système d'abréviations n'ont pas été généralement adoptés; même divers observateurs contemporains ont créé de nouvelles abréviations très différentes de celles employées antérieurement. Ainsi les observateurs de Strasbourg, MM. Kobold et Wirtz, dont les travaux sur les nébuleuses sont si importants, décrivent ces astres en employant des abréviations adaptées à la langue allemande (2). D'ailleurs, cela s'explique sans peine, du moins quand il s'agit de descriptions originales ou faites en face du ciel, car l'observateur a parfois de la peine à trouver, même dans sa propre langue, les termes qui rendent bien sa pensée, en présence de la complexité des objets qu'il a sous les yeux. Aussi, dans beaucoup d'observations originales, les descriptions sont-elles données in extenso (Schönfeld, Vogel, Weinek, Winnecke, etc.).
- 5. Dans ses premiers catalogues de nébuleuses nouvelles, M. Max Wolf (3) a, pour l'étendue et pour l'éclat, adopté les abréviations de J. Herschel, en précisant le sens qu'il leur donne.

Pour ce qui concerne la *forme*, il divise ces astres en trois classes, avec des subdivisions, conformément au Tableau suivant :

<sup>(1)</sup> Micrometrical observations of 500 Nebulæ, p. 20.

<sup>(2)</sup> Annalen der k. Univ.-Sternwarte in Strassburg, Bd III, 1909, p. 15; Bd IV, 1911, p. 21.

<sup>(3)</sup> Die Nebelflecken am Pol der Milchstrasse (Königstuhl-Nebelliste no 3). Publikationen des Astrophysikalischen Observatoriums Königstuhl-Heidelberg, Bd I, 1902, p. 128.

### I. — Nébuleuses de forme régulière.

- I<sub>1</sub> Ronde, avec condensation centrale.
- I2 Ronde, avec condensation et ailes spiraliformes partant de la condensation.
- I<sub>3</sub> Du type de la nébuleuse d'Andromède et ovale, avec condensation centrale.
- I, Planétaire et ronde, petite, diffuse, sans noyau.
- I<sub>5</sub> Allongée et ovale, sans noyau.

#### II. - Nébuleuses de forme irrégulière.

- II, Forme irrégulière, avec noyau particulièrement distinct.
- II, Toutes les autres nébuleuses de forme irrégulière.

#### III. - Nébuleuses sans structure.

III Toutes les nébuleuses étendues, diffuses, sans structure reconnaissable.

Comme on le voit, ce système de classification est, ainsi que celui de J. Herschel, basé sur des caractères purement extérieurs.

- 6. Récemment, le prof. S.-I. Bailey (') a proposé A Provisional Classification of Nebulæ and Clusters, dans laquelle il a tenu compte des caractères intrinsèques, en particulier de la nature spectrale : en voici les divisions et subdivisions :
  - A. VAST, FAINT, IRREGULAR NEBULOSITIES, SHOWN ON PHOTOGRAPHS OF LONG EXPOSURES.

Examples: Nebula in Cygnus, Great Spiral about Orion.

B. — GASEOUS NEBULE. OBJECTS HAVING GASEOUS SPECTRA.

B 1. Large, diffused, irregular.

Examples: Orion Nebula, n Carinæ Nebula.

- B 2. Planetary, ring, and other small, well-defined gaseous nebulæ. Examples: N.G.C. 3587 (planetary); N.G.C. 6720 (ring), N.G.C. 6618.
- B 3. Nebulous stars.

Examples: N.G.C. 1514; N.G.C. 2003.

- C. WHITE NEBULE, AND GLOBULAR CLUSTERS. OBJECTS HAVING CONTINUOUS SPECTRA.
- C 1. Nebulæ, small, unresolved, of somewhat definite form, generally round or elliptical. This group probably includes the great majority of small nebulæ, many thousands in number.

<sup>(1)</sup> A Catalogue of bright Clusters and Nebulæ (Annals Harvard, vol. LX, 1908, no VIII, p. 200).

C 2. Spiral Nebulæ,

Examples: N.G.C. 224 (The Great Nebula in Andromeda); N.G.C. 5194 (Spiral in Canes Venatici).

C 3. Globular Clusters.

Examples: N.G.C. 5139 (ω Centauri); N.G.C. 104 (47 Tucanæ); N.G.C. 6205 (Great Cluster in Hercules).

#### D. — IRREGULAR CLUSTERS.

D 1. Fairly condensed, somewhat regular, stars of comparatively uniform magnitudes.

Examples: N.G.C. 2437; N.G.C. 6494.

D 2. Fairly condensed, irregular, stars of different magnitudes.

Examples: N.G.C. 869 and 884 (Double Cluster in Perseus); N.G.C. 4755 (x Crucis).

D 3. Coarse, irregular, stars of different magnitudes. Example: Hyades, Pleiades.

Cette classification soulève plus d'une objection. D'abord, le nombre des nébuleuses dont on a pu jusqu'ici étudier le spectre est fort petit; et l'on n'en connaît pas 150 ayant montré un spectre de gaz. Ensuite, une même classe, la troisième (C), contient à la fois des nébuleuses et des amas, comme d'ailleurs dans les classifications antérieures.

- 7. Aussi M. Wolf (¹) pense que la classification doit se baser aujour-d'hui, non sur le spectre, mais sur l'aspect externe. Puis, s'occupant spécia-lement des petites nébuleuses, celles qui répondent à la classe C 1 de M. Bailey, il y distingue 23 types différents, qu'il désigne par les symboles (a), (b), (c), etc. D'ailleurs, les apparences correspondant à ces divers types de nébuleuses dépendent essentiellement de la puissance optique dont on dispose, et l'accroissement de puissance des instruments modifiera nos classifications, forcément grossières et temporaires; mais plus tard elles pourront donner une idée assez précise de ce que nous apercevons, et ce n'est pas là un mince avantage.
- 8. Divers observateurs préfèrent aujourd'hui exprimer l'éclat en grandeurs stellaires; c'est, par exemple, ce que font M. O. Stone et les observateurs de L. Mc Cormick Observatory (2); voici le Tableau de corres-

<sup>(1)</sup> Die Klassifizierung der kleinen Nebelflecken, in Publ... Kænigstuhl-Heidelberg, Bd III, nº 5, 1908, p. 109.

<sup>(2)</sup> Publications of the Leander Mc Cormick Observatory, Vol. I, part 6, 1893, p. 177.

pondance qu'ils ont formée entre les éclats estimés ainsi par eux et ceux indiqués par le G. C. au moyen des abréviations habituelles :

G. C.	L. Mc Cormick.	Numéros de comparaison.
vB	Grandeur I 2, O	13
В		19
cB	•	9
pB	. r3,3-	99
pF	. 13,8	. 70
cF	. 14,3	. 8
F	14,0	17
vF	14,5	7.

De même pour l'étendue, certains observateurs préfèrent l'indiquer en angle, en minutes et en secondes ('); c'est, par exemple, ce que font les observateurs de L. Mc Cormick, de Strasbourg, etc.; et cela est évidemment beaucoup plus clair que les autres notations, sauf peut-être pour le petit nombre de personnes auxquelles ces notations sont très familières.

9. On peut conclure de là, il me semble, que pour l'éclat son expression en grandeurs, comme pour les étoiles, doit être préférée. Dans le cas de nébuleuses très étendues, etc., où cela ne serait guère possible, on aurait recours aux abréviations des Herschel, ou aux nombres qui en sont les équivalents. C'est ce qui a été fait, par exemple, par M. Merecki; cet observateur désigne les objets les plus brillants (eB) par 1 et les plus faibles (eF) par 10; il me semble qu'il faudrait renverser, de manière de faire croître la valeur numérique avec l'éclat (²).

Pour l'étendue, l'expression en grandeurs angulaires paraît préférable aussi; elle remplacerait les abréviations S = small, pL = pretty large, etc.: ces dernières sont au moins aussi vagues et surtout moins claires.

La forme est difficile à indiquer en nombres; on pourrait la définir par les abréviations ordinaires, parallèlement à une notation numérique équivalente.

Par contre, les degrés de condensation et de résolubilité peuvent être

<sup>(1)</sup> Rappelons que J. Herschel rejetait cependant cette manière de faire, en raison des grandes discordances qu'il avait rencontrées dans ce genre d'estimations. Voir son General Catalogue (G. C.), p. 10-11.

<sup>(2)</sup> J. Herschel (G. C., p. 10) avait déjà fait une telle recommandation.

marqués clairement par des chiffres, qui devraient croître aussi dans le même sens que le degré de condensation et le degré de résolubilité.

D'ailleurs, on pourrait conserver les abréviations très courtes comme I<sub>1</sub>, I<sub>2</sub>, ..., B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub>, ..., (a), (b), ... qui caractérisent les classifications de MM. Wolf et Bailey, de même qu'on emploie encore les chiffres I, II, III, ... de la classification de W. Herschel.

10. C'est conformément à ces principes qu'a été dressé le projet suivant des notations que je propose pour indiquer l'éclat, la forme, etc. des nébuleuses et amas, particulièrement de ceux de forme régulière.

NOTATIONS numériques.	ÉGL/	1		indue (¹).		FORME.	CONDENSATION (4).			résolubilité.			
	(²) ee F		ee S	o-5"	eel	linéaire		complètement obscur	ee obsc.	laiteux	m		
2	еF		e S	5″-10″	el	presque linéaire (rapp.≧10) (³)	presque obscur		e obsc.	un peu moutonné	mott.		
3	vF	tellaires	vS	10-20	vl	très allongé (rapp.≧5)	ວິວ	beaucoup moins clair	v obsc.	nettement moutonné	v. mott.		
4	F	ဖ	S	20-30"	1	fort allongé (rapp.≧3)		un peu moins clair	obsc.	un peu granuleux	p. gran.		
5	рF	grandeurs	рS	3ö—τ΄	pl	assez allongé (rapp.≧2)	éçlat tout à fait uniforme			granuleux	gran.		
6	pВ	èn gra	рL	I-2	ell	elliptique, ovale		un peu plus brillant	pb	fortement granuleux	v. gran.		
7	В	ou è	L	2-5	R	arrondi	nettement plus brillant		b	partiellement résolu	r		
8	vВ		vL.	5-30	vR	· bien rond	centre	beaucoup plus brillant	vb	en grande partie résolu	vr		
9	e B		еL	30'	eR	parfaitementrond		extrêmement plus brillant	eb	complètement résolu	er		

<sup>(1)</sup> L'éclat, l'étendue, etc. varient beaucoup avec l'état du ciel. Cet état devrait être indiqué, autant que possible, par des chiffres croissant avec la pureté du ciel.

(2) Le sens de ces abréviations est donné plus loin.

(3) Le rapport dont il s'agit ici est celui de la longueur à la largeur.

Ce projet, qui emprunte beaucoup à ce qui a été proposé jusqu'ici de divers côtés, n'emploie pour ainsi dire pas de signes nouveaux; et ceux dont il est fait usage sont, semble-t-il, disposés d'une manière plus symétrique; par suite, ils seraient plus faciles à retenir.

<sup>(4)</sup> Suivant l'exemple donné par H. Schultz, on pourrait ajouter une étoile (\*) quand l'objet considéré a une étoile centrale.

Le nombre des divisions, qui est de 9, pourrait être porté à 10, si on le jugeait utile; ici, on a réservé le zéro pour remplacer toute indication qui viendrait à faire défaut.

Avec ce système d'abréviations, le simple nombre « 46344 », par exemple, signifie : nébuleuse faible, assez étendue (1'-2'), très allongée, avec centre un peu moins clair, un peu granuleuse. Si l'on préfère les abréviations littérales, ce nombre 46344 sera remplacé par ceci : F, pL, vl, obse, p. gran.

11. Pour les abréviations, il y a intérêt à conserver au moins les principales de W. Herschel, comme

B Bright,	L Large,	v very,	p pretly,
F Faint,	S Small,	c considerably.	e extremely, etc.

Mais, comme parfois on est obligé, par défaut de place, à augmenter beaucoup le nombre des abréviations, il serait utile de faire une distinction entre les abréviations *principales*, qui devraient être universellement adoptées, et les abréviations secondaires.

Pour toutes, d'ailleurs, il serait très utile de donner leur traduction dans les principales langues.

A ces abréviations littérales, cB, pS, ..., on joindrait, comme on l'a fait déjà, certains signes clairement représentatifs, comme un petit cercle opur désigner une nébuleuse planétaire, deux cercles concentriques opour une nébuleuse annulaire, etc. On conserverait aussi les signes introduits récemment par M. Wolf pour caractériser les nébuleuses spirales; même il y aurait grand avantage à augmenter le nombre de ces signes représentatifs, indépendants des diverses langues, et compris immédiatement par tout le monde.

12. Voici ensin à peu près le Tableau des principales abréviations qui pourraient être universellement adoptées :

A	Arm.	ch	chevelure.
Af	form of Nebula of An-	Cum	cumulus, cluster.
	dromedæ.	D	double.
В	bright.	d	diameter.
b	brigter.	$\mathbf{def}$	defined.
bi N.	binuclear.	dif	diffused.
C	compressed.	diffic.	difficult.
c	considerably.	dist.	distance.
Ch	chain.	${f E}$	extended.

-		v	•
e	extremely.	r	resolvable.
ee	excessively.	R	round.
ell.	elliptic.	RR	exactly round.
exc.	excentric.	S	small.
$\mathbf{F}$	faint.	s	south.
$\mathbf{f}$	following.	Sev.	several.
grad.	gradually.	Susp.	suspected.
gran.	granulate.	Stell.	stellar.
hom.	homogeneous.	tri-N.	tri nuclear.
inv.	involved.	v	very.
irr.	irregular.	$\mathbf{v}\mathbf{v}$	very very.
${f L}$	large.	var.	variable.
l	little, leng.	$\mathbf{W}$	wing.
M	middle.	*	a star.
mott.	mottled.	*10	a star of 10th magnitude.
$\mathbf{m}$	much.	*	double star.
N	nucleus.	* **	triple star.
'n	north.	!	remarkable.
Neb.	nebula.	!!	very much so.
obsc.	obscure.	!!!	a magnificent or otherwise
P	poor.		interesting object.
p	preceding.	etc.	•

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur la diméthylallylacétophénone et ses produits d'oxydation. Note de MM. J. Meyeringh et A. Haller.

Le caractère non saturé de la diméthylallylacétophénone préparée par l'un de nous et M. Ed. Bauer (¹) nous a conduit à étudier l'action des agents oxydants sur cette cétone, de façon à comparer les produits obtenus avec ceux qui prennent naissance en faisant agir les épihalohydrines sur l'isopropylphénylcétone sodée (²).

Après divers essais préliminaires, réalisés avec des solutions de permanganate de potassium dont la teneur variait de 1 à 4 pour 100, on s'est arrêté aux solutions à 3 pour 100 additionnées de 05,5 à 15 pour 100 de potasse caustique.

L'oxydant est ensuite ajouté petit à petit à l'allyldiméthylacétophénone suspendue au sein de l'eau. On a soin de ne renouveler l'addition de la liqueur permanganique que lorsque la solution est complètement décolorée.

Après avoir ajouté une quantité d'oxydant correspondant à 2 atomes d'oxygène, on filtre la solution et l'on extrait l'oxyde par de l'éther.

Évaporée, la liqueur éthérée abandonne un produit huileux qui se prend, à la

<sup>(1)</sup> A. HALLER et Ed. BAUER, Comptes rendus, t. 158, p. 825.

<sup>(2)</sup> Mme RAMART-Lucas et A. Haller, Comptes rendus, t. 158, p. 1302.

C. R., 1914, 1 or Semestre. (T. 158, No 26.)

longue, en un magma cristallin fondant vers 86°. Soumis à une série de cristallisations dans l'éther et dans la ligroïne bouillante, ce corps finit par être obtenu sous la forme d'aiguilles blanches et très fines qui fondent à 100°.

L'analyse de ce corps montre qu'on est en présence du cétoneglycol déjà obtenu en chauffant l'oxypropylène-diméthylacétophénone avec de l'eau et décrite sous le nom de 2-benzoyl-2-méthyl-4.5-pentanediol ('). Formé en vertu de la réaction

$$C^{6}\,H^{5}.CO.C \underbrace{CH^{3}}_{CH^{2}}.CH = CH^{2} + H^{2}O + O \, = \, C^{6}\,H^{5}.CO.C \underbrace{CH^{3}}_{CH^{2}}.CH\,OH - CH^{2}.OH$$

ce corps constitue de fines aiguilles, très solubles dans l'éther et l'alcool, presque insolubles dans la ligroïne à froid, mais solubles dans le carbure bouillant.

Nous avons tenté de préparer un certain nombre de dérivés de cette molécule.

Action du chlorure de benzoyle sur le cétoneglycol. — Quand on traite ce glycol par du chlorure de benzoyle en vue d'obtenir un éther benzoïque, il se transforme instantanément en un produit blanc fondant à 214°, produit qui est identique avec celui provenant de l'action des acides ou des chlorures acides sur l'oxypropylène-diméthylacétophénone (F. 59°). Il a déjà été montré que ce corps (F. 214°) est un dimère du composé fondant à 59° (¹). Sous l'influence du chlorure acide il y a donc eu, d'abord, déshydratation du glycol suivie aussitôt de polymérisation de l'oxypropylène-diméthylacétophénone :

$$\begin{array}{c} C^{6} H^{3}.CO.C \xrightarrow{CH^{2}.CHOH.CH^{2}OH} \\ CH^{3} & \rightarrow C^{6} H^{3}.CO.C \xrightarrow{CH^{2}.CH} - CH^{2} \\ CH^{3} & O \\ \end{array}$$

$$\rightarrow C^{6} H^{5}.CO.C \xrightarrow{CH^{2}.CH} - O - CH^{2} \\ CH^{3} & CH^{2} - O - CH - CH^{2} - C \xrightarrow{CH^{3}} \\ CH^{3} & CH^{3} & CH^{3} \end{array}$$

<sup>(1)</sup> Loc. cit.

On peut cependant obtenir un dérivé benzoylé en opérant en présence de la pyridine.

2<sup>g</sup> de glycol sont dissous dans 11<sup>g</sup> de pyridine et cette solution est additionnée, peu à peu, de 3<sup>g</sup> de chlorure de benzoyle. On a soin de refroidir le mélange au cours de la réaction. Il se forme un précipité de chlorhydrate de pyridine et, au bout de quelques heures, on verse le tout dans de l'acide sulfurique dilué. Il surnage un liquide qu'on recueille et qu'on abandonne à la cristallisation. On purifie les cristaux obtenus au moyen de la ligroine bouillante. L'analyse conduit à un dérivé monobenzoylé du glycol qui peut posséder l'une ou l'autre formule:

Cet éther-sel cristallise au sein de la ligroïne en beaux cristaux fondant à 129°. Saponifié par la potasse alcoolique, il régénère le cétoneglycol avec ses propriétés primitives et de l'acide benzoïque.

Action de l'isocyanate de phényle sur le cétoneglycol. — Qu'on opère à froid ou à chaud, l'isocyanate a toujours pour effet de déshydrater le cétoneglycol et de transformer l'oxypropylène-diméthylacétophénone produite en le dimère fondant à 214°. On observe donc le même processus que celui signalé avec le chlorure de benzoyle.

Ce même dimère se forme d'ailleurs également quand on acidule par de l'acide sulfurique les eaux alcalines mères provenant de l'oxydation de l'allyldiméthylacétophénone.

Ces eaux mères renferment, à la faveur de l'alcali, une certaine quantité de cétoneglycol qui, sous l'influence de l'acide ajouté, est mis en liberté et aussitôt déshydraté en oxypropylène-diméthylacétophénone dimérisée.

Nous avons cherché à isoler dans ces caux mères la cétone-oxyde non dimérisée et fondant à 59°, afin de nous rendre compte si la formation du composé cétoglycolique est précédée de celle de la cétone-oxyde. Nous avons agité, dans ce but, ces eaux avec de l'éther qui aurait dissous cette cétone-oxyde, et avons évaporé la liqueur éthérée. Le résidu, après solidification fondait vers 85° et possédait une odeur de diméthylallylacétophénone. Après plusieurs cristallisations dans l'éther de pétrole il a finalement fourni le cétone-glycol fondant à 100°. A aucun moment du traitement nous n'avons

ou

â

réussi à isoler le corps fondant à 59°, c'est-à-dire l'oxypropylène-diméthylacétophénone.

Dans l'oxydation permanganique de l'allyldiméthylacetophénone le 4-benzoyl-4-méthyl-2.1-pentanediol se forme directement et n'est pas le résultat de l'hydratation de l'oxypropylène diméthylacetophénone qui aurait pu prendre naissance.

Acide 4-benzoyl-4-méthylpentane-2-ol-1-oique ou 4-benzoyl-4-méthyl-\alpha-oxyvalérianique.

Cet acide prend naissance quand, dans l'oxydation, on emploie une quantité de permanganate de potasse correspondant à 3 atomes d'oxygène. L'opération doit encore être faite à froid. Après avoir séparé l'oxyde de manganèse, on épuise le liquide aqueux par de l'éther, pour enlever des petites quantités de glycol, et on le sursature par de l'acide sulfurique. Il se forme un précipité qu'on recueille et qu'on purifie en le redissolvant dans le carbonate de soude et le reprécipitant au moyen d'un acide. Purifié par cristallisation dans l'eau bouillante, le nouvel acide se présente sous la forme de petits cristaux blancs, très solubles dans l'alcool et l'éther, insolubles dans l'eau froide, mais solubles dans l'eau chaude. Il fond à 152° et répond à la formule

qui est celle d'un acide alcool cétone. Il ne se combine pas à la semicarbazide et donne avec le chlorure de benzoyle et la soude caustique ou la pyridine un produit mou, incristallisable et qu'il n'a pas été possible d'obtenir dans un état de purcté suffisant pour l'analyse.

Neutralisé par l'ammoniaque, il fournit avec l'azotate d'argent un précipité blanc, noircissant à la lumière, et dont la composition répond au sel

$$C^6\,H^5.CO.C \begin{tabular}{l} CH^3\\ CH^2.CII\,OII.CO^2\,Ag.\\ CH^3 \end{tabular}$$

Ainsi que nous l'avons fait remarquer, pour obtenir l'acide alcool cétonc, il est nécessaire de conduire l'oxydation à froid avec une quantité de permanganate ne dépassant pas la quantité théorique. Si l'on opère à chaud, avec un excédent de permanganate, on obtient encore du glycolcétonique dans de certaines proportions, mais pas de cétonalcool acide. Au lieu et place de ce dernier, on ne trouve que de l'acide carbonique et de l'acide benzoïque combinés tous deux à la potasse.

De l'ensemble des recherches que nous venons d'exposer, on peut tire les conclusions suivantes:

1° L'oxydation, à froid, de l'allyldiméthylacétophénone au moyen du permanganate de potasse conduit au glycol 4-benzoyl-4-méthyl-2.1-pentanediol et à l'acide 4-benzoyl-4-méthyl-α-oxyvalérianique.

2° Ce glycol est identique à celui obtenu par M<sup>me</sup> Ramart-Lucas et M. A. Haller, en chauffant avec de l'eau, sous pression, l'oxypropylènc-diméthylacétophénone (F. 59°) préparée par l'action des épihalohydrines sur l'isopropylphényleétone sodée.

3º Sous l'influence des chlorures acides, des acides et de l'isocyanate de phényle, ce même glycol se transforme, par perte d'eau et condensation sur lui-même, en le dimère de l'oxypropylène-glycol, fondant à 214°.

En opérant en présence de pyridine, on peut, toutesois, obtenir un dérivé monobenzoylé du glycol.

4º En oxydant l'allyldiméthylacétophénone à chaud, on constate encore la formation du cétoglycol, mais, en fait d'acides, on n'isole plus que de l'acide benzoïque et de l'acide carbonique.

# ÉLECTRICITÉ. — Analyse des réactions de l'induit dans les alternateurs. Note de M. André Blondel (').

La théorie des alternateurs polyphasés, que j'ai exposée en 1899 (²), a introduit la distinction fondamentale entre la réaction directe de l'induit, la réaction transversale et les fuites. Je la compléterai ici, en considérant à part la réluctance de l'entrefer (fortement accru dans les alternateurs récents) et en séparant en deux parties distinctes les fuites de l'induit.

Le circuit inducteur de chaque couple polaire comprend les culasses, noyaux et épanouissements; il se dérive à l'extérieur des pôles entre le parcours de fuites  $f_i$  entre pièces polaires et le parcours du flux principal qui traverse l'entrefer e; avant d'entrer dans l'armature a, le flux subit des fuites  $f_2$  entre les dents de l'induit. L'induit subit une autre fuite  $f_3$  (qui ne peut être fournie directement par les flux inducteurs), notamment autour de l'extrémité libre des bobines, en dehors des encoches; nous admettrons que ces fuites à travers l'air sont sensiblement indépendantes de tout phénomène de saturation et peuvent être représentées par un flux  $\Phi_{f_3}$  et par un coefficient de self-induction  $l_f$  applicable au courant I de chaque

<sup>(1)</sup> Présentée à la séance du 22 juin 1914.

<sup>(2)</sup> Cf. Comptes rendus, t. 129, 1899, p. 486; L'Industrie électrique, novembre-décembre 1899, et International Electrical Congress of Saint-Louis, 1904.

phase, et tenant compte de l'induction mutuelle des spires des différentes phases (1).

Ce qui précède se traduit directement par les équations suivantes, en appelant  $\Phi_{u}$  le flux utile qui produit la force électromotrice d'un couple polaire, ni les ampères-tours d'excitation et — AI les contre-ampères-tours de l'induit, A les réluctances (en ampères-tours par maxwell):

- $\overline{\Phi_u} = \overline{\Phi_a} \overline{\Phi_{f_3}}$  $\overline{\Phi_u} = \Phi_a - \Phi_{f_a},$   $\Phi_e = \Phi_a + \Phi_{f_a},$   $\Phi_i = \Phi_e + \Phi_{f_i},$ (1)
- (2)
- (3)
- $\Re_i \Phi_i + \Re_{I_i} \Phi_{I_i} = ni,$ (4)
- $\Re_i \Phi_i + \Re_e \Phi_e + \Re_a \Phi_a = ni AI.$ (5)
- $\Re_i \Phi_i + \Re_e \Phi_e + \Re_{f_a} \Phi_{f_a} = ni,$ (6)

les indices i, e, a s'appliquent respectivement aux inducteurs, à l'entrefer et à l'armature. Nous posons aussi

$$\rho_1 = \frac{\Re_i + \Re_{f_1}}{\Re_{f_1}}, \qquad \rho_2 = \frac{\Re_a + \Re_{f_2}}{\Re_{f_2}}, \qquad \rho_3 = \frac{\Re_a + \Re_{f_3}}{\Re_{f_3}}$$

- I. Fonctionnement à vide. Les équations précédentes permettent de calculer le fonctionnement à vide, en faisant -AI = 0, et, par suite,  $\Phi_{f_0} = 0$ . Les résultats de ce calcul sont résumés dans la première colonne du Tableau ci-joint.
- II. Fonctionnement en courant totalement déwatté. Imaginons que l'induit soit le siège d'un courant déwatté I par phase donnant lieu à des contre-ampères-tours directs — AI, en posant  $A = \frac{KN\sqrt{2}}{2}$  (N nombre de fils périphériques de l'induit par champ bipolaire, K coefficient de chevauchement).

Nous calculerons, dans ce qui suit, les réactions produites dans l'alternateur par une faible variation du courant déwatté, asin de déterminer les grandeurs caractéristiques qu'on peut appeler self-induction et contreampères-tours de l'induit. Supposons d'abord que le courant I subisse une variation  $\Delta I$  assez petite pour qu'on puisse considérer les réluctances Acomme des constantes; il vient, en prenant les différences finies des équations précédentes, et en supposant qu'on modifie, d'autre part, les ampères-

<sup>(1)</sup> Dans certains cas nous composerons  $f_2$  et  $f_3$  en une certaine somme que nous appellerons fuites de dispersion totale de l'induit, avec le symbole s.

tours excitateurs,

$$\Delta\Phi_a = \Delta\Phi_u + \Delta\Phi_{f_3},$$

(8) 
$$\Delta\Phi_c = \Delta\Phi_a + \Delta\Phi_{\ell_2},$$

$$\Delta\Phi_i = \Delta\Phi_c + \Delta\Phi_{f_i},$$

(10) 
$$\Re_i \Delta \Phi_i + \Re_{f_i} \Delta \Phi_{f_i} = \Delta ni,$$

(11) 
$$\Re_e \Delta \Phi_e - \Re_{f_i} \Delta \Phi_{f_i} + \Re_a \Delta \Phi_a = - \Delta AI,$$

(12) 
$$\Re_{f_2} \Delta \Phi_{f_2} - \Re_a \Delta \Phi_a = \Delta AI.$$

Nous distinguerons trois hypothèses:

1º Excitation constante de l'inducteur  $\Delta ni = 0$ ; 2º force électromotrice induite E constante, c'est-à-dire flux utile constant:  $\Delta \Phi_u = 0$  ('); 3º flux inducteur constant:  $\Delta \Phi_i = 0$ . Les deux premières hypothèses ont seules un intérêt direct pour la pratique; la dernière nous sert sculement pour calculer les coefficients  $\alpha$  et  $\lambda$  de Potier, afin de les discuter plus loin.

Dans le Tableau ci-joint, la deuxième colonne indique les inconnues calculées et les colonnes 3, 4, 5 les résultats du calcul.

Ces résultats motivent les remarques suivantes :

Première hypothèse :  $\Delta ni = 0$ . Excitation constante. — Le flux utile est réduit de

$$-\Delta\Phi_u = \Delta \operatorname{AI}\left(\frac{\mathrm{I}}{\Re_a + \Re''} + \frac{\mathrm{I}}{\Re_{f_3}}\right).$$

Le rapport  $\frac{\Delta \Phi_u}{\Delta I}$  constitue la self-induction apparente de l'induit lorsque l'excitation de l'alternateur est fixe; c'est cette quantité que nous désignons dans notre théorie par self-induction directe totale  $L_d$ :

$$L_d = -\frac{\Delta \Phi_u}{\Delta I} = A \left( \frac{I}{\Re_a + \Re''} + \frac{I}{\Re_b} \right),$$

et qui intervient en cas de variation du courant déwatté dans la marche des machines synchrones accouplées sous potentiel constant aux bornes.

Deuxième hypothèse:  $\Delta \Phi_u = 0$ . Flux utile constant. — Il faut alors augmenter l'excitation de la quantité

$$\Delta ni = \Delta AI \left[ \frac{\Re_i}{\Re_s} + \rho_1 \left( \sigma_3 + \frac{\Re_e}{\Re_s} \right) \right].$$

<sup>(1)</sup> En courant déwatté, l'erreur relative commise en négligeant I devant E est  $\frac{1}{2}\left(\frac{r\,\mathrm{I}}{\mathrm{E}}\right)^2$ , donc très faible; elle est d'ailleurs compensée plus ou moins dans les génératrices par le flux inducteur traversant les parties libres des enroulements.

Fonctionnement sous débit purement réactif (courant déwatté).

Fonctionnemient à vide. AI = 0,	Quantités à déterminer.	Première hypothèse : $\Delta ni = 0$ . (Excitation constante.)	Deuxième hy pothèse : $\Delta \Phi_{\rm u} = 0$ . (Flux utile constant.)	Troisième hypothèse : $\Delta \Phi_i = 0$ .
$\Phi_{\mathfrak{s}} = 0$	$-\!\!\!\!- \Delta \Phi_{f_3}$	$-\frac{\Delta A I}{\beta R_{f_3}}$	$-rac{\Delta AAI}{arkappa_{f_{\sigma}}}$	$-\frac{\Delta AI}{\beta k_{r_{i}}}$
$\Phi_a \! = \! \Phi_a$	$\Delta\Phi_\alpha$	$-\frac{\Delta AI}{\Re_a + \Re''} $ (1)	$+\frac{\Delta \Lambda I}{\beta \zeta_s}$	$-\frac{\Delta AI}{\Re_{\alpha}+\Re^{'''}}  (^3)$
$\Phi_{\mu} \! = \! \Phi_{a}$	$ abla \Phi_n$	$\Delta A I \left(\frac{1}{\Re a + \Re ''} + \frac{1}{\Re f_3}\right)$	0	$-\Delta  ext{AI}\Big(rac{1}{\widehat{\mathcal{M}_{lpha}+\mathcal{H}^{\prime\prime\prime}}}+rac{1}{\widehat{\mathcal{H}_{J_3}}}\Big)$
$\Phi_{f_2} \! = \! \Phi_a rac{\Re a}{ rak{B_{f_3}}}$	$\Delta\Phi_{f_g}$	$-\frac{\Delta A1}{\Re \beta_{z}}\frac{\Re ^{n}}{\Re a+\Re ^{n}}$	$v_3 \frac{\Delta A I}{\partial \mathcal{K}_{z_2}}$	$\frac{\Delta AI}{\Re_{f_2}} \frac{\Re_e + \Re_{f_1}}{\Re_a + \rho_2(\Re_e + \Re_{f_1})}$
$\Phi_{\epsilon} = arphi_2 \Phi_{\omega}$	$\Delta\Phi_c$	$-\frac{\Delta \text{AI}}{\Re \mathcal{I}_z} \frac{\Re \mathcal{I}_z - \Re''}{\Re a + \Re''}$	$rac{\Delta  ext{AI}}{\Re s}$ (2)	$-\Delta\Lambda I \frac{1}{\Re_{\alpha} + v_2(\Re_{\epsilon} + \Re_{f1})}$
$\Phi_{f_1} = arepsilon_2 \Phi_a rac{artheta_c}{artheta_{f_1}}$	$\Delta\Phi_{f_1}$	$-\Delta\Phi_{c}\Big({\scriptstyle 1}-\frac{1}{\wp_{1}}\Big)$	$rac{\Delta A 1}{\mathcal{R}_{f_1}} \left(  ho_2 + rac{\mathcal{R}_c}{\mathcal{R}_S}  ight)$	— ΔΦ <sub>ε</sub>
$\Phi_l = arphi_2 \Phi_a \Big( 1 + rac{\partial l_e}{\partial l_{f_t}} \Big)$	$\Delta\Phi_i$	$= \frac{\Delta \Phi_c}{c_1}$	$\Delta AI \left[ rac{1}{\mathcal{R}_s} + rac{1}{\mathcal{R}_{f,i}} \left( v_3 + rac{\mathcal{R}_e}{\mathcal{R}_s}  ight)  ight]$	0
$ni = \Phi_a \left[ \mathcal{R}_a + v_2 \mathcal{R}_e + v_2 \mathcal{R}_i \left( \mathbf{I} + \frac{\mathcal{R}_e}{\mathcal{R}_{f_i}} \right) \right]$	$\Delta ni$	0	$\Delta  ext{AI} igg[ rac{\mathcal{R}_I}{\mathcal{R}_S} + arepsilon_1 igg( arepsilon_3 + rac{\mathcal{R}_c}{\mathcal{H}_S} igg) igg]$	$\Delta  ext{AI} = \frac{\Re \mathcal{F}_t}{\Re a + arphi_2(\Re a + \Re \widetilde{\mathcal{F}_t})}$
	~	$A\Big(\frac{1}{\Re_a+\Re''}+\frac{1}{\Re_{f_s}}\Big)$	٥	$\mathrm{A}\Big(rac{1}{artheta_a+artheta_m'''}+rac{1}{artheta_{f_3}}\Big)$
	8	0	$A\left[\frac{\vartheta_{i}}{\vartheta_{s}}+c_{1}\left(c_{3}+\frac{\vartheta_{s}}{\vartheta_{s}s}\right)\right]$	$A\frac{\Re_{\ell_1}}{\Re_a+\wp_2(\Re_a+\Re_{\ell_1})}$

(3)  $\frac{1}{\mathcal{R}'''} = \frac{1}{\mathcal{R}_e + \mathcal{R}_{f_1}} + \frac{1}{\mathcal{R}_{f_2}}.$ 

(2)  $\frac{1}{\mathcal{R}_{\mathcal{S}}} = \frac{\nu_3}{\mathcal{R}_{f_2}} + \frac{1}{\mathcal{R}_{f_3}}.$ 

Troisième hypothèse:  $\Delta\Phi_i = 0$ . Flux inducteur constant. — Ce cas ne se rencontre jamais en pratique, mais il présente un intérêt théorique parce qu'il correspond aux courbes en courant déwatté de Potier et nous permet de calculer les valeurs des coefficients  $\alpha$  et  $\lambda$  de Potier par les formules :

$$\lambda = -\frac{\Delta \Phi_u}{\Delta I} = A \left( \frac{I}{\Re a + \Re^u} + \frac{I}{\Re f_a} \right),$$

$$\alpha = -\frac{\Delta ni}{\Delta I} = A \frac{\Re f_a}{\Re a + \nu_2 (\Re e + \Re f_a)}.$$

Ces expressions, différentes de celles indiquées plus haut, montrent qu'il n'est pas légitime d'employer les coefficients de Potier pour le calcul des alternateurs fonctionnant dans les première et deuxième hypothèses qui sont celles de la pratique.

III. Cas du débit pratique contenant une composante de courant watté (c'est-à-dire en phase avec la force électromotrice interne). — Nous avons supposé, dans ce qui précède, que les courants polyphasés débités par l'alternateur se réduisaient à une composante réactive (débit sur court-circuit ou sur self-induction ayant un grand facteur de réactance), mais, en pratique, à cette composante active (²), dont l'effet est complètement différent. Il se traduit par des flux transversaux dirigés suivant les axes bissecteurs des pôles et qui se décomposent en deux parties:

- 1º Un flux transversal  $\Phi_t$  traversant l'induit, l'entrefer et les pièces polaires des pôles inducteurs;
- 2º Un flux de fuite  $\Phi_f$  traversant l'induit avec un chemin de fuite  $f_2$  de même composition que pour les courants réactifs, mais dont la saturation peut être un peu différente.

<sup>(1)</sup> Cette fuite  $f_3$  est d'ailleurs aussi partiellement compensée comme rI par une portion des fuites de l'induit a qui traversent les bobines induites en dehors du noyau.

<sup>(3)</sup> On pourrait considérer le cas où il n'y a qu'une composante active et pas de composante réactive, mais on ne peut réaliser ce cas qu'en faisant débiter l'alternateur sur un circuit présentant de la capacité en dérivation, de manière à recaler le courant en avance par rapport à la tension aux bornes puisqu'il s'agit de rendre nul le décalage interne \(\psi\) du courant par rapport à la force électromotrice. Ce cas, qui peut se présenter dans le fonctionnement des alternateurs à vide sur des réseaux de forte capacité, est un peu exceptionnel. Il en est de même du cas où l'alternateur débite sur une capacité, cas où l'on peut avoir une avance du courant par rapport à la force électromotrice interne elle-même, c'est-à-dire une composante purement réactive en avance. Le cas ordinaire est celui de deux composantes, l'une active, l'autre réactive.

A ces flux, il convient d'ajouter encore le flux de fuite  $\Phi_{f_3}$ , qui suit un chemin de fuite de même réluctance que précédemment; on peut, sans grande erreur, combiner  $\Phi_{f_2}$  et  $\Phi_{f_3}$  sous le nom de flux de dispersion totale  $\Phi_s$ , comme plus haut, mais en ayant soin de remarquer que seules les fuites  $f_2$  donnent lieu dans le noyau de l'induit à un flux s'ajoutant au flux transversal  $\Phi_t$  et contribuant ainsi à la saturation de l'induit. La force électromotrice résultante est proportionnelle au flux total résultant du flux inducteur, qui n'est pas modifié puisqu'il n'y a aucune réaction sur les inducteurs, et de la résultante vectorielle des flux transversaux.

Le diagramme fondamental que j'ai indiqué en 1889 permet précisément de faire cette composition des flux, ou inversement de déduire les deux composantes du flux, de la connaissance du flux total (proportionnel à la force électromotrice apparente totale) et de l'angle de décalage interne.

Quelques auteurs ont cru pouvoir remplacer cette composition vectorielle de flux par une composition vectorielle directe et transversale des forces magnétomotrices de l'induit; mais même, en la réalisant seulement pour l'induit, l'entrefer et les pièces polaires, cette manière d'opérer n'est pas légitime, parce que le flux total de l'induit se divise extérieurement en deux chemins de réluctance différente, le chemin de réaction directe et le chemin de réaction transversale, dont les réluctances magnétiques entrent en ligne de compte pour produire le décalage; on ne pourrait composer vectoriellement les forces magnétomotrices, même dans l'induit seul, que si ces deux chemins étaient d'égale réluctance, ce qui n'est presque jamais le cas (¹).

En pratique, le cas le plus intéressant est aujourd'hui celui d'une force électromotrice constante indépendante du débit; le flux dans le noyau induit est alors constant lui-même si l'on néglige rI et l'effet des fuites  $f_3$  (pratiquement toujours très faibles) appliqués au courant total résultant des composantes actives et réactives. On peut alors appliquer à l'induit une perméabilité constante, quel que soit le décalage du courant, et cela est très important. On peut d'ailleurs, après un premier calcul fait d'après la valeur ainsi adoptée pour le flux du noyau induit, faire un calcul correctif tenant compte des chutes de tension  $\left[\overline{rI} + l_{f_3} \frac{\overline{dI}}{dt}\right]$ , dont il s'agit.

<sup>(1)</sup> On peut, par construction, augmenter ou diminuer plus ou moins la réluctance du chemin direct en réduisant ou augmentant la section des noyaux et de la culasse, sans modifier pour autant la réluctance transversale; on peut, inversement, modifier la réluctance transversale en modifiant la forme et la saturation des cornes polaires sans modifier la réluctance du flux direct.

On remarquera, en terminant, que ce calcul des flux et forces électromotrices transversales met en évidence une self-induction transversale totale

$$L_t = l_t + l_{f_2} + l_{f_3}$$

complètement différente de la self-induction obtenue par la construction de Potier et que les ampères-tours transversaux correspondent à une valeur  $\alpha = 0$  du coefficient de réaction de Potier.

GEOMÉTRIE INFINITÉSIMALE. — Sur les surfaces telles que les sphères osculatrices aux lignes de courbure d'une série forment un système O ou un système 2 I. Note de M. C. Guichard.

J'emploie les notations suivantes pour les surfaces rapportées à leurs lignes de courbure : je désigne par u et v les paramètres de ces lignes, par M le point qui décrit la surface; quand u varie seul, le point M décrit la première série de lignes de courbure; si v varie seul, il décrit la seconde série. La tangente aux lignes de la première série décrit une congruence dont le second foyer est R; en partant de M, dans le sens des u, on déduit par la méthode de Laplace une suite de réseaux qui sont désignés par R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, ...; dans l'autre sens, on obtient une suite de réseaux désignés par S, S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, .... Je désigne par C et D les centres de courbure de la surface; C est le point où la normale à la surface touche son enveloppe quand uvarie seul; en faisant la transformation de Laplace du côté des p, on obtient, en partant de C, une suite de réseaux C, C2, ...; de même, en partant de D et en transformant dans le sens des u, on a la suite de réseaux D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>, .... On sait que la droite DD, passe par R, et, d'une manière générale,  $D_k D_{k+1}$ passe par  $R_k$ , de même la droite  $C_k C_{k+1}$  passe par  $S_k$ . La loi d'orthogonalité des éléments fait correspondre au réseau C, la congruence RR,; au réseau  $C_i$  la congruence  $R_{i-1}R_i$ ; de même à  $D_i$  correspond  $S_{i-1}S_i$ ; à  $R_i$  correspond  $C_i C_{i+1}$ , à  $S_i$  correspond  $D_i D_{i+1}$ .

La sphère osculatrice aux lignes de la première série a son centre en  $C_i$ ; elle touche son enveloppe en deux points s et s', situés sur  $RR_i$ ; le cercle osculateur à la première ligne de courbure passe par M, s, s'. Le cercle qui a pour pôles s et s', correspond par la loi d'orthogonalité des éléments à la sphère osculatrice  $C_i$ .

Je suppose que les sphères osculatrices  $C_i$  forment un système O; le réseau  $C_i$  sera un réseau  $C_i$ ; si l'on trans-

porte  $C_4$  sur  $C_4$  en supposant la sphère osculatrice entraînée avec  $C_4$ , la sphère  $C_4$ , dans la nouvelle position qu'elle occupe, va passer par un point fixe.

Pour déterminer de pareils systèmes, je prends la configuration correspondante dans l'espace à cinq dimensions. A la sphère osculatrice correspond un élément O (on peut prendre indifféremment un réseau ou une congruence puisque la loi d'orthogonalité des éléments permet de passer de l'un à l'autre). A la sphère osculatrice correspond donc un réseau O décrit par un point O; soient OA la première tangente de ce réseau, A le second foyer de OA; AA, la tangente autre que AO au réseau A. A la congruence OA correspondra le premier cercle focal de la sphère (C<sub>1</sub>), c'està-dire le cercle osculateur M55'; au réseau A correspond la sphère des centres qui a pour centre C et pour rayon CM; à la congruence AA, correspond le cercle-point M, situé dans le plan tangent à la surface. Il en résulte que la congruence AA, doit être une congruence I. Cela posé, en prenant les notations de mon Mémoire de 1903 (Ann. Éc. Norm. sup.), les paramètres directeurs  $\theta_1, \ldots, \theta_5$  de AA, sont donnés par les formules:

(1) 
$$\theta_i = \frac{\partial \xi_i}{\partial u} - \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial u} \xi_i,$$

on vérifie que

(2) 
$$\frac{\partial \theta_i}{\partial v} = \xi_i \left( mn - \frac{\partial^2 \log n}{\partial u \, \partial v} \right).$$

On doit avoir

$$\Sigma \theta_i^2 = 0$$
,

d'où

$$\Sigma \theta_i \frac{\partial \theta_i}{\partial v} = 0$$
 ou  $\Sigma \theta_i \xi_i = 0$ .

Les formules (1) montrent alors que  $\frac{\partial n}{\partial u} = 0$ , n est une fonction de v qu'on peut réduire à une constante, par un choix convenable de la variable v. On aura simplement

(3) 
$$\theta_i = \frac{\partial \xi_i}{\partial u}.$$

On devra avoir

$$\sum \left(\frac{\partial \xi_i}{\partial u}\right)^2 = 0, \quad \text{ou} \quad a^2 + e^2 + g^2 + m^2 = 0.$$

Les quantités  $\xi_q$  satisfont à l'équation

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial u \, \partial v} = mn\xi.$$

On est donc ramené à trouver une équation de Moutard admettant cinq solutions  $\xi_1, ..., \xi_5$  satisfaisant aux conditions

$$\sum \xi_i^2 = 1, \qquad \sum \left(\frac{\partial \xi_i}{\partial u}\right)^2 = 0.$$

C'est le quatrième cas particulier de mon Mémoire de 1903 (Ann. Éc. Norm. sup., p. 260).

Soient maintenant L une congruence I conjuguée au réseau O, B le second foyer de L, l'autre tangente de B passe par A; elle a un second foyer B<sub>i</sub>; le réseau B<sub>i</sub> est harmonique à la congruence A A<sub>i</sub>; donc ce réseau

B, est 2I.

Inversement, je considère le système LBB<sub>1</sub>; il y a une seconde congruence A', A' harmonique à B, qui est une congruence I; l'autre tangente du réseau A' rencontre OL en un point O'; ce point O' décrit un réseau O qui possède la même propriété que le réseau O qui a servi de point de départ. Il ne reste plus qu'à traduire ces résultats dans l'espace ordinaire pour montrer l'équivalence des deux problèmes posés. On a les théorèmes suivants:

Soit M une surface telle que les sphères osculatrices aux lignes de courbure de la première série forment un système O; le cercle qui a pour pôles 3 et 3' est un cercle O (cercle de Ribaucour); ce cercle est normal à une infinité de surfaces : soit H une de ces surfaces; la deuxième sphère osculatrice de H forme un système 2I; le centre de cette sphère est situé sur la normale CD à la surface M; cette sphère touche son enveloppe en deux points M et M'. La surface M' possède la même propriété que la surface M.

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur l'influence du temps dans les déformations rapides des métaux. Note de MM. Georges Charpy et André Cornu.

De nombreuses études ont été effectuées relativement à l'influence du temps sur les déformations des métaux lorsque les durées de production de ces formations varient de quelques secondes à quelques heures et même davantage. Mais en ce qui concerne les déformations produites pendant des intervalles de l'ordre du  $\frac{1}{100}$  ou du  $\frac{1}{1000}$  de seconde, telles que celles réalisées dans les essais dits par chocs, les résultats connus sont beaucoup plus rares

et souvent contradictoires. Nous nous sommes proposé d'apporter une contribution à l'étude de ces questions en envisageant plus spécialement le travail absorbé par la rupture à la flexion de barreaux entaillés, en raison de l'importance que prend depuis quelque temps ce mode d'essai des matériaux. Nous avons fait aussi quelques essais de traction et de flexion sur barreaux non entaillés, pour rapprocher ces épreuves classiques du nouveau procédé.

Les essais sur barreaux entaillés ont souvent jusqu'ici montré des irrégularités qui ont conduit certains expérimentateurs à considérer comme suspecte la méthode elle-même, mais qui, à notre avis, prouvent, au contraire, qu'elle constitue un réactif très sensible à certaines modifications des métaux qui échappent aux épreuves ordinaires de traction ou de flexion sans entaille.

Pour démontrer l'exactitude de cette manière de voir, il fallait arriver à préparer des métaux donnant sûrement, dans des conditions d'essai déterminées, des résultats compris entre deux limites bien définies et peu éloignées l'une de l'autre; c'est ce que nous avons réalisé après une longue série d'expériences dont la description ne peut trouver place ici et fera l'objet d'une autre publication.

Disposant ainsi de barreaux dont la régularité était numériquement définie, nous avons pu rechercher si une modification des circonstances de l'essai et notamment de la vitesse produisait une variation du travail de rupture nettement supérieure aux différences observées entre plusieurs barreaux essayés dans les mêmes conditions.

Nous avons effectué plusieurs séries d'expériences qui toutes conduisent à la même conclusion et dont nous résumons ci-dessous les principaux résultats:

1º Dans une première série d'essais, nous avons comparé les travaux absorbés par la rupture de barreaux entaillés soumis au choc d'un même mouton tombant de hauteurs différentes.

Métal	Nombre de barreaux	Hauteur de	Vitesse			Durée de	Résilience	Écart	Valeurs extrêmes de la résilience	
employé.	essayés.		initiale.	restante.	moyenne.	l'essai.	moyenne.	moyen.	observées.	
			<i>a</i> .	Mouton	-pendule <sub>,</sub> e	de 65kg (¹)	).			
	( 7	6,45	m 11,25	m 10,28	10,76	sec O,0012	9,76	±0,61	10,31-8,91	
Acier O	. }	4,31	9,20	8,20	8,70	0,0015	9,55	±0,71	10,79- 8,01	
Acier O <sub>1</sub>	1 7	2,20	9,20 6,5 <sub>7</sub>	5,11	5,84	0,0022	9,97	$\pm 0.34$	10,67- 9,29	
b. Mouton-pendule de $96^{\mathrm{kg}}, 25$ (2).										
	( 5	3.87	8,87	7,55	8,21	0,0036	17,98	±0,13	18,10-17,8	
Acier C	{ 5	3,87 1,15	4,83	τ,83	3,33	0,0090	17,28	$\pm 0,56$	18,15-16,68	
		3,87	8,87	8,14	8,50	0,0015	9,98	±0,15	10,08-9,59	
Acier O	. } 5	0,58	3,44	0,70	2,07	0,0062	9,79	±0,19	10,21-9,51	
	•	3,87	8,87	7,99	8,43	0,0035	12,14	±0,27	12,61-11,83	
Cuivre	5	0,71	3,80	1,25	2,50	0,0120	11,12	±0,29	11,42-10,71	
c. Mouton vertical de 13kg (3).										
	( 4	2,45	7,21	5,28	6,24	0,0033	22,24	±1,99	25,70-19,37	
Acier E	. { 4	τ,55	$\substack{7,21\\5,26}$	2,22	3,74	0,0056	20,98	±0,70	21,76-19,57	

La résilience diminue donc un peu quand la durée de l'essai augmente, mais les différences observées restent très faibles, quoique les hauteurs de chute aient varié dans le rapport de 1 à 4.

2º Dans une deuxième série d'essais, nous avons fait varier à la fois le poids du mouton et la hauteur de chute.

<sup>(1)</sup> Hauteur de chute maxima  $6^{m}$ ,50. Barreaux de  $30 \times 30 \times 160$ , entaillés à miépaisseur.

<sup>(2)</sup> Hauteur de chute maxima 3<sup>m</sup>,87. Barreaux de 30 × 30 × 160, entaillés à miépaisseur.

<sup>(3)</sup> Muni d'un enregistreur de vitesse Amsler-Laffon. Hauteur de chute maxima 2<sup>m</sup>, 95. Barreaux de 10 × 10 × 53,3, entaille de 2<sup>mm</sup> de profondeur.

Métal	Nombre de barreaux	Hauteur de		Vitesse		Durée de	Résilience	Écart	Valeurs extrêmes de la résilience
employé.	essayés.	chute.	initiale.	restante.	moyenne.	l'essai.	moyenne.	moyen.	observées.
			a. Moute	o <b>n-p</b> endu	de de $96^{ m kg}$	25 et de l	48kg (1).		
Acier C	5	3,8 <sub>7</sub>	8,8 <sub>7</sub>	7,96	8,41	sec 0,0017	18,61	±1,04	20,20-16,52
Aciel G	( ) 5	1,49	5,20	2,08	3,64	0,0041	19,20	土1,70	21,96-16,99
		b	. Mouton	-pendule	$e~de~96^{ m kg}, 2$	5 et de 22	kg, 3o (²).		
Asian C	( 5	3,87	8,87	8,21	8,54	0,0015	16,67	$\pm 0,65$	19,72-17,48
Acier C	1 5	1,45	5,25	2,12	3,68	0,0035	17,93	±0,86	19,31-15,93

Ici encore, les variations de la résilience sont peu importantes et presque de même ordre que les erreurs de mesure.

3º Nous avons, en troisième lieu, essayé à la flexion par choc des barreaux non entaillés avec un même mouton tombant de hauteurs différentes et comparé les travaux absorbés par la flexion dans les deux cas.

En employant des barreaux de 10 × 29 × 140, non entaillés, essayés avec un mouton-pendule de 96kg, 25, tombant de 3m, 87 de haut, nous avons trouvé que la flexion absorbait en moyenne un travail de 67kg, 56, et, en réduisant la hauteur de chute à 1m, le travail absorbé a été de 69kg, 65.

4° Enfin, nous avons essayé, toujours dans les mêmes conditions, avec le mouton-pendule de 96kg, 25, des barreaux de traction de 9mm de diamètre et 50mm entre repères. Avec une hauteur de chute de 3m, 87, la rupture a absorbé un travail de 58kg, 8 en osec, 001 environ; avec une hauteur de chute de om, 70, la rupture a absorbé un travail de 57kg, 77 en osec, 005 environ. Nous avons cherché à déterminer le travail absorbé dans un essai de traction lent en mesurant l'aire du diagramme de traction et trouvé un travail de 35kg, 63 pour des essais durant en moyenne 72 secondes, soit un temps 72 000 fois plus grand que dans le premier essai.

En résumé, quand on effectue des essais de métaux par choc, en faisant varier la hauteur de chute du mouton autant que le permettent les appareils

<sup>(1)</sup> Hauteur de chute de  $3^m$ , 87 ( $96^{kg}$ , 25); de  $1^m$ , 49 ( $48^{kg}$ ). Barreaux de  $20 \times 20 \times 107$ , entaillés à mi-épaisseur.

<sup>(2)</sup> Hauteur de chute de  $3^m$ , 86 ( $96^{kg}$ , 25); de  $1^m$ , 45 ( $22^{kg}$ , 30). Barreaux de  $15 \times 15 \times 80$ , entaillés à mi-épaisseur.

usuels, soit depuis  $5^{m}$  à  $6^{m}$  jusqu'à  $1^{m}$  et au-dessous, la durée de la déformation peut varier de  $\frac{1}{1000}$  à  $\frac{1}{100}$  de seconde environ, et cette variation produit sur le travail absorbé par la rupture des différences pratiquement négligeables.

### MÉMOIRES LUS.

HYDRODYNAMIQUE. — Sur une loi expérimentale de l'écoulement des gaz et de la vapeur à travers les orifices, par M. H. Parenty.

Je demande la faveur de revenir sur la genèse d'une loi expérimentale du débit des gaz et de la vapeur à travers les orifices. M. J. Boussinesq a daigné dans son enseignement lui attacher mon nom et en établir ici même la rationalité pour les gaz (¹). Je trouve une justification de ce retour à mes plus anciennes recherches, dans ce fait qu'en 1880, époque où je les entrepris pour l'établissement de mon compteur de vapeur, les praticiens ne connaissaient aucune vérification correcte des formules théoriques du débit. Et cette divergence apparente entre le raisonnement et l'expérience ne fut pas sans jeter quelque discrédit sur les premiers résultats que je proclamais, à savoir que suivant mes prévisions antérieures et pour des pertes de charges inférieures au dixième de la charge, la compressibilité des gaz et de la vapeur n'intervenait que faiblement dans la formule de leurs débits, représentés par la même parabole que ceux des liquides.

En 1886, Hirn publiait ses « recherches expérimentales sur la limite des vitesses que prend un gaz en passant d'une pression à une autre plus basse » (²). Il constatait le complet échec d'une comparaison qu'il avait faite du débit de divers orifices avec les deux formules théoriquement construites dans l'hypothèse adiabatique d'une part, isotherme d'autre part.

Hugoniot (3) réussit à interpréter les résultats de Hirn et je ne manquai pas d'y chercher moi-même (4) la confirmation de la parabole que je défendais. En outre, je démontrai que la vitesse maxima moyenne des six

<sup>(1)</sup> J. Boussineso, Comptes rendus, t. 138, 4 janvier 1904, p. 39.

<sup>(2)</sup> Ann. de Chimie et de Physique, t. VII, mars 1886, p. 289.

<sup>(3)</sup> Hugoniot, Comptes rendus, t. 103, 1886, p. 1111.

<sup>(4)</sup> H. PARENTY, Comptes rendus, t. 103, 1886, p. 125.

C. R., 1914, 1° Semestre. (T. 158, N° 26.)

expériences de Hirn avait été de  $315^{m}$  à la température —  $55^{o}$ , vitesse inférieure à la limite (infranchissable selon moi) de la vitesse cinétique moyenne  $\overline{U}$ .

Ces deux Notes parvinrent le même jour à l'Académie qui crut devoir me retourner la mienne, en vue d'un accord avec Hugoniot, auquel je la transmis aussitôt et qui apprécia en ces termes ma conclusion particulière : « Le reste de ta Note, m'écrivait-il le 28 juillet 1886, aurait, mais c'est là une opinion personnelle, gagné à être débarrassée des conditions relatives à la théorie cinétique. Cela te fournit cependant l'occasion de faire une remarque curieuse et que je n'avais pas faite sur la vitesse de 315<sup>m</sup>. Il faudra que je m'assure s'il n'y a pas là une simple coïncidence. »

Hugoniot (') devait, à quelques semaines de là, rapprocher de la vitesse du son  $U_s$  la vitesse de  $3 \cdot 5^m$  que j'avais déterminée moi-même et rapprochée de la vitesse cinétique  $\overline{U}$  (ces deux vitesses sont, à un facteur numérique près, la même fonction de température). Mais, contrairement à mon opinion, il refusa de voir une limite dans cette vitesse suivie, me disait-il, de vitesses plus considérables dans le jet aval de l'orifice. Par suite d'une autre divergence, je considérais le coefficient m de l'orifice comme invariable, et il le faisait croître progressivement dans le vide progressif de l'aval, si bien que sa courbe des débits atteignait asymptotiquement la tangente horizontale par laquelle se prolonge le premier quadrant de la mienne.

C'est alors que J. Bertrand rappela que Saint-Venant et Wantzel, en 1839 (²), avaient constaté cette limitation de débit qui se manifeste quand la pression  $p_4$  d'une section du jet traversée normalement par des masses parallèles s'abaisse aux  $\frac{53}{100}$  environ de la pression  $p_0$ . En se plaçant dans le mode de détente adiabatique attribué par Laplace aux vibrations sonores, où la pression p de chaque masse gazeuse décroît sans gain ni perte de chaleur en demeurant proportionnelle à la puissance  $\varpi^{4-\gamma}$  de la densité, les deux savants français avaient fourni les éléments de la formule du débit en volume  $V_4$ , en fonction du rapport  $\rho_4$  des pressions  $p_0$  et  $p_4$ , que Hirn attribue à Weisbach et à Zeuner et qu'il tente de vérifier :

(1) 
$$V_1 = m_0 m_1 S \rho^{1-\gamma} \sqrt{2g ECT_0 (1-\rho_1^{\gamma})}, \quad 1-\gamma = \frac{c}{C}.$$

Cette formule est particulière à un orifice dont le débit est permanent

<sup>(1)</sup> Hugoniot, Comptes rendus, t. 103, p. 371, 514.

<sup>(2)</sup> Journal de l'École Polytechnique, 27e Cahier, 1889.

et adiabatique; elle est intolérablement inexacte pour la plupart des autres. J'ai proposé (') de lui substituer une formule absolument générale que je transcris ici pour le débit en poids. C'est un quadrant d'ellipse, terminé pour les débits régularisés par la tangente au sommet et dans lequel le débit  $I_i$  est l'ordonnée et le rapport  $R_i = I - \rho_i$  de la perte de charge  $\rho_0 - p_i$  à la charge  $\rho_0$  est l'abscisse :

(2) 
$$I_1 m S \sqrt{\frac{2}{a}} \sqrt{R_1 \left(1 - \frac{m}{2a} R_1\right)} \times a \sqrt{2 g p_0 \varpi_0},$$

(3) 
$$I_{L} = \sqrt{mS} \, a \, \sqrt{2g \, p_0 \varpi_0} \quad \text{(débit limite)}.$$

Le premier facteur de I, ne dépend que des R, et le second de  $\varpi_0$ ,  $\rho_0$ . Pour les gaz,  $\varpi_0$  dépend de  $\rho_0$ ,  $T_0$ ; pour la vapeur,  $\varpi_0$  est une fonction de  $\rho_0$  seul, mais il peut être modifié suivant l'état de sursaturation ou de surchauffe.

Cette formule présente l'avantage de ne renfermer que deux coefficients m et a dont le premier dépend de l'orifice et le second de la nature du fluide.

Coefficient m. — Dans mes expériences de la rue Coligny (²) j'ai déterminé le coefficient m du débit des divers orifices de Hirn, en prenant la précaution d'en immerger l'aval pour éviter la déformation variable d'un jet liquide dans l'air. Si les valeurs 0,65 et 0,70 pour les orifices en minces parois ont échappé à une interprétation rigoureusement précise, les valeurs 1,035 et 1,0373 pour les orifices coniques de demi-angle 9° et 13° prouvent que les masses se dirigent vers le sommet du cône et franchissent normalement la calotte sphérique limitée par son dernier parallèle. Ces coefficients sont, en effet, les rapports des surfaces de la calotte et du cercle qui lui sert de base. Pour un orifice adiabatique m=1, le dernier élément doit être cylindrique et la section de jauge est ainsi rendue plane. Et tout cela laisse bien peu de place au préjugé d'une section contractée plane, constituée sur le jet aval des orifices et servant de jauges à leur débit.

Coefficient a. — C'est le demi-axe de l'ellipse des débits d'un orifice adiabatiquement convergent; c'est aussi l'abscisse du maximum de débit pour les deux courbes, et sa valeur commune  $R_L = I - \rho_L$  doit annuler dès lors la

<sup>(1)</sup> H. PARENTY, Comptes rendus, t. 113, p. 184, 493.

<sup>(2)</sup> H. PARENTY, Comptes rendus, t. 119, p. 419.

dérivée des deux expressions équivalentes

(4) 
$$\frac{2(1-\gamma)}{2-\gamma} = \left(1-\frac{a}{m}\right)^{\gamma} \quad \text{et pour } m=1 \quad \frac{2(1-\gamma)}{2-\gamma} = (1-a)^{\gamma};$$

a, fonction du rapport  $I - \gamma$  des coefficients c et C, est comme ce rapport pratiquement constant pour tous les corps. Il passe de la valeur 0,4734 pour l'air et l'acide carbonique à la valeur 0,4758 pour la vapeur d'eau saturante.

On peut donner de a une autre curieuse interprétation. C'est pour un orifice adiabatique le coefficient de la réduction qu'éprouve du chef de la compressibilité un fluide qui se détendrait de la pression  $p_0$  au vide absolu. C'est pour  $p_i = 0$  le rapport des ordonnées de la parabole du débit d'un fluide incompressible et du débit limite d'un fluide compressible

$$I = m\sqrt{2g(p_0 - p_1)\varpi_0}.$$

$$I_{L} = a\sqrt{m}\sqrt{2gp_{0}\varpi_{0}}.$$

(7) 
$$\frac{I}{I_L} = \frac{a}{\sqrt{m}} \quad \text{et pour } m = 1 \quad \frac{I}{I_L} = a.$$

Vitesses, températures et poids spécifiques. — J'ai observé (1) que dans les équations du type transcendant la vitesse est l'intégrale en ρ, de l'inverse du débit et j'ai obtenu de manière analogue, pour représenter la 'vitesse en partant de l'ellipse, une sinusoïde dont le point d'inflexion correspond à l'ordonnée du maximum de débit :

(8) 
$$U_1 = m_0 \sqrt{2g \operatorname{ECT}_0(1-\rho)^{\gamma}}, \qquad U_L = m_0 \sqrt{\frac{2g \cdot \operatorname{ECT}_0}{2-\gamma}}.$$

(9) 
$$U_1 = k \sqrt{\frac{2a}{m}} \left[ \arcsin \left( \frac{m}{a} R - I \right) + \frac{\pi}{2} \right], \quad U_L = k \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{2a}{m}}.$$

On détermine les coefficients  $m_0$  et k en identifiant dans l'hypothèse adiabatique m=1 les vitesses limites à la vitesse  $U_s$  du son à la température  $T_{t}$ :

(10) 
$$T_1 = T_0 \rho_1^{\gamma}, \quad T_L = T_0 \frac{2(1-\gamma)}{2-\gamma}.$$

$$\begin{split} T_1 &= T_0 \, \rho_1^{\gamma}, \quad T_L = T_0 \frac{2 \, (1-\gamma)}{2-\gamma}. \\ \\ (\text{II}) & \overline{w}_1 = \overline{w}_0 \, \rho_1^{1-\gamma}, \quad \overline{w}_L = \overline{w}_0 \, \left(\frac{2 \, (1-\gamma)}{2-\gamma}\right)^{\frac{1}{\gamma}-1}. \end{split}$$

La Note précitée de M. J. Boussinesq me dispense de justifier analytique-

<sup>(1)</sup> H. PARENTY, Comptes rendus, t. 113, p. 790.

ment et de louer la formule si simple d'une ellipse, excellente réduction de l'ancienne et belle formule théorique due à Saint-Venant et Wantzel. Il me paraît cependant indispensable de rappeler que sa forme généralisée s'est appliquée avec précision à d'innombrables expériences sur le débit des gaz et de la vapeur (¹).

## ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Correspondant, pour la Section d'Astronomie, en remplacement de Sir *David Gill*, décédé.

Au premier tour de scrutin, le nombre de votants étant 31,

M. F.-W. Dyson obtient. . . . . . 30 suffrages M. H. Struve » . . . . . 1 suffrage

M. F.-W. Dyson, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est élu Correspondant de l'Académie.

### CORRESPONDANCE.

- M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :
- 1° L'Agave, culture et exploitation, par Félicien Michotte. (Présenté par M. Prillieux.)
- 2° Le fascicule 2, Tome IV de la Flore générale de l'Indo-Chine, publiée sous la direction de M. H. Lecomte. Loganiacées (fin), Gentianacées, par P. Dop et Gagnepain; Boraginacées, par Gagnepain et Courchet. (Présenté par M. Mangin.)
- 3° Le Tome III (1912-1913) des Travaux du Laboratoire central d'Électricité, publiés par P. Janet. (Présenté par M. Bouty.)

<sup>(1)</sup> H. Parenty, Observations sur les expériences de M. Rateau concernant le débit de la vapeur et leur concordance avec les formules de M. H. Parenty (Ann. des Mines, novembre 1902). — H. Parenty, Comptes rendus, t. 107, p. 160.

GÉOMÉTRIE. — Sur la courbure normale des contours fermés.

Note de M. A. Buhl.

Dans les Comptes rendus du 11 mai j'ai formé une intégrale double invariante pour toutes les cloisons  $\Gamma$  tangentes entre elles le long d'un contour fermé  $\gamma$  et s'exprimant par la torsion géodésique totale dudit contour. J'ai obtenu depuis un résultat tout à fait analogue pour la courbure normale de  $\gamma$ .

La méthode consiste toujours en l'application d'une certaine extension de la formule de Stokes, extension représentée par l'égalité (1) de ma précédente Communication. Je suppose encore qu'il s'agisse d'une cloison z = f(x, y) limitée par un contour  $\gamma$  se projetant sur Oxy suivant la courbe fermée F(x, y) = o. Alors, si l'on considère les angles élémentaires de courbure géodésique, de torsion géodésique et de courbure normale, on a

$$egin{aligned} rac{ds}{
ho_{\mathcal{S}}} &= \mathrm{P_1}\,dx + \mathrm{Q_1}\,dy + \mathrm{S_1}\,dp + \mathrm{T_1}dq, \ d au_{\mathcal{S}} &= & \mathrm{S_2}\,dp + \mathrm{T_2}dq, \ rac{ds}{
ho_n} &= & rac{\mathrm{S_1}}{\Omega}\,dp + rac{\mathrm{T_1}}{\Omega}\,dq. \end{aligned}$$

Les coefficients  $P_1$ ,  $Q_1$ ,  $S_1$ ,  $T_2$ ,  $S_2$ ,  $T_2$ ,  $\Omega$  sont des fonctions explicites de x, y, p, q, mais non de z; elles sont bien simples à obtenir et d'autant plus inutiles à réformer ici que leur expression détaillée n'intervient pas dans le résultat qui suit.

Si maintenant on applique la formule (1) de ma Note du 11 mai à l'expression de  $\frac{ds}{\rho_n}$ , il vient, après de nombreuses réductions,

$$\int_{\gamma} \frac{ds}{\rho_n} = \int_{\Gamma} \frac{\Omega \, d\sigma}{\rho_1 \rho_2} - \int_{\Gamma} \begin{vmatrix} r & s & -1 & 0 \\ s & t & 0 & -1 \\ P_1 & Q_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & S_2 & T_2 \end{vmatrix} dx \, dy.$$

L'élément superficiel de  $\Gamma$  est  $d\sigma$ ; les rayons de courbure principaux correspondants sont  $\rho_1$  et  $\rho_2$ .

Telle est la formule qui est, pour la courbure normale, ce que la formule d'Ossian Bonnet est pour la courbure géodésique.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur les zéros de la fonction ζ(s) de Riemann. Note de M. R.-J. BACKLUND, présentée par M. Émile Picard.

Soit N(T) le nombre des zéros non réels de la fonction  $\zeta(s) = \zeta(\sigma + it)$ , dont les ordonnées vérifient la condition  $o < t \le T$ . On sait que ces zéros font tous partie du domaine  $o \le \sigma \le t$ .

Les zéros de la fonction entière

$$\xi(s) = \frac{1}{2}s(s-1)\pi^{-\frac{s}{2}}\Gamma\left(\frac{s}{2}\right)\zeta(s)$$

sont précisément les zéros non réels de  $\zeta(s)$ . Donc, si le nombre T n'est pas égal à l'ordonnée d'un de ces zéros, la fonction  $\xi(s)$  admet exactement 2N(T) zéros à l'intérieur du rectangle R ayant pour sommets les points 2-iT, 2+iT, -1+iT, -1-iT, tandis qu'elle ne s'annule pas sur son contour.

D'après le principe connu de Cauchy, on aura donc

$$2 N(T) = \frac{1}{2\pi} \Delta_R \arg \xi(s),$$

 $\Delta_{R}$  arg.  $\xi(s)$  désignant l'accroissement que prendra l'argument de la fonction  $\xi(s)$  lorsque le point s décrit le contour du rectangle R dans le sens direct.

Mais, puisque la fonction  $\xi(s)$  est réelle tant sur l'axe réel que sur la droite  $\sigma = \frac{1}{2}$ , elle prendra des valeurs conjuguées en deux points quelconques symétriques par rapport à l'une de ces droites, et  $\Delta_R$  arg.  $\xi(s)$  est donc égal à quatre fois l'accroissement  $\Delta_{ABC}$  arg.  $\xi(s)$  que prendra arg.  $(\xi(s)$  lorsque s décrit la portion ABC du contour de R, où A = 2, B = 2 + iT,  $C = \frac{1}{2} + iT$ . Par suite, l'égalité précédente peut s'écrire

$$\dot{N}(T) = \frac{1}{\pi} \Delta_{ABC} \arg \xi(s)$$
.

En évaluant l'accroissement de arg.  $\Gamma\left(\frac{s}{2}\right)$  à l'aide de la formule de Stirling, on en tire pour N(T) cette expression (1)

$$N(T) = \frac{T}{2\pi} \log \frac{T}{2\pi} - \frac{T}{2\pi} + \frac{7}{8} + P(T) + O\left(\frac{1}{T}\right),$$

<sup>(1)</sup> Suivant l'exemple de M. Landau, nous désignerons par O(x) toute fonction de x dont le quotient par x reste fini lorsque x tend vers  $\infty$ .

οù

(2) 
$$P(T) = \frac{1}{\pi} \Delta_{ABC} \arg \zeta(s).$$

Pour trouver une limite supérieure de |P(T)|, nous faisons d'abord observer que, si la partie réelle de la fonction  $\zeta(s)$ 

$$R\zeta(s) = \frac{1}{2} [\zeta(\sigma + it) + \zeta(\sigma - it)]$$

s'annule n fois sur ABC, on a  $|\Delta_{ABC}$  arg.  $\zeta(s)| < (n+1)\pi$ , d'où

$$|P(T)| < n + 1$$
.

Sur le segment AB, on a constamment  $R\zeta(s) > 0$ . Pour évaluer une limite du nombre des zéros de  $R\zeta(s)$  situés sur le segment BC, nous allons considérer la fonction

$$f(s) = \frac{1}{2} [\zeta(s+i\mathbf{T}) + \zeta(s-i\mathbf{T})],$$

qui, pour  $s = \sigma$ , se confond avec  $R\zeta(\sigma + iT)$ . Si l désigne le nombre des zėros de f(s) compris dans le cercle  $|s-2| \le \frac{3}{2}$ , on aura évidemment

$$n \leq l$$

Il s'agit donc de trouver une limite supérieure du nombre l.

A cet effet, nous appliquerons à la fonction f(s) le théorème de M. Jensen; f(s) étant holomorphe dans le cercle  $|s-2| \le 2$  dès que T > 2, ce théorème nous donne

$$l < \frac{\log \frac{M}{m}}{\log \frac{4}{3}},$$

où 
$$m = |f(2)| = |R\zeta(2+iT)|$$
, et

$$M = \max |f(2 + 2e^{i\varphi})|, \quad \text{pour } 0 \le \varphi \le 2\pi.$$

Or la quantité m reste, pour toute valeur de T, supérieure à une certaine limite positive, et, d'autre part, le module de  $\zeta(s)$  vérifie pour  $0 \le \sigma \le 4$ l'inégalité

$$|\zeta(s)| < |t|^c$$

où c désigne une constante. On en conclut successivement  $\log M = O(\log T)$ ,  $l = O(\log T), n = O(\log T), \text{ et enfin}$ 

$$P(T) = O(\log T),$$

et l'égalité (1) peut donc s'écrire

$$N(T) = \frac{T}{2\pi} \log \frac{T}{2\pi} - \frac{T}{2\pi} + \frac{7}{8} + O(\log T).$$

Nous sommes ainsi arrivé directement à cette importante formule, sans invoquer d'autres résultats relatifs aux zéros non réels de  $\zeta(s)$  que ceux qui résultent de l'expression de  $\zeta(s)$  sous forme de produit infini, donnée par Euler, et de la relation  $\xi(s) = \xi(s-s)$ , démontrée par Riemann.

La formule (1)' une fois établie, on en conclut immédiatement, non seulement que  $\zeta(s)$  admet en réalité une infinité de zéros complexes,  $\rho_s$ , mais encore que la série  $\sum_{\rho_{\nu}} \left| \frac{1}{\rho_{\nu}} \right|^{1+\epsilon}$  converge quelque petit que soit le nombre positif  $\varepsilon$ , tandis que la série  $\sum \left|\frac{1}{\rho_{\nu}}\right|$  est divergente. Notre méthode apporte encore d'autres simplifications dans la théorie

de  $\zeta(s)$  et des fonctions analogues L(s) de Dirichlet.

En précisant certains détails dans la démonstration ci-dessus, nous en avons tiré pour P (T.) l'inégalité

$$|P(T)| < 0.275 \log T + 0.979 \log \log T + 7.446$$
  $(T > 200), 7$ 

qui est un peu plus précise que celle qu'a obtenue dernièrement M. Grossmann (1) à l'aide de la méthode de M. v. Mangoldt.

Dans une Note antérieure (2) nous avions trouvé par un calcul direct

$$N(100) = 29;$$
  $N(200) = 79.$ 

et d'autre part nous avions démontré, en nous servant de la méthode donnée par M. Lindelöf (3), que les 29 premiers zéros non réels de  $\zeta(s)$  sont tous situés sur la droite  $\sigma = \frac{1}{2}$ . En continuant les calculs par la même méthode, à laquelle nous avons d'ailleurs apporté diverses simplifications, nous avons vérifié que les 50 zéros suivants sont également situés sur la droite  $\sigma = \frac{1}{2}$ qui contient ainsi au moins tous ceux parmi les zéros non réels de la fonc $tion \zeta(s)$  dont les ordonnées sont comprises entre les limites -200 et +200.

<sup>(1)</sup> Ueber die Nullstellen der Riemannschen ζ-Funktion und der Dirichletschen L-Funktionen; Dissertation (Göttingen, 1913).

<sup>(2)</sup> Einige numerische Rechnungen die Nullpunkte der Riemannschen ζ-Funktion betreffend (Ofversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar, LIV, A, 1912).

<sup>(3)</sup> Quelques applications d'une formule sommatoire générale (Acta. Soc. Scient. Fenn., t. XXXI, 1902).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur une évaluation des potentiels. Note de M. Theodor Poesche, présentée par M. Émile Picard.

La remarque suivante se rattache aux Notes de MM. Franck, Pick et Blaschke, qui ont paru récemment dans les *Comptes rendus*. Le plus remarquable résultat de ces Notes qu'on peut exprimer sous la forme (cf. *l. c.*)

$$\int_0^1 \varphi(x) \psi(x) dx = \int_0^1 \widehat{\varphi}(x, t_0) \psi(x) dx$$

admet (sous certaines conditions) une généralisation immédiate à plusieurs dimensions. Je me propose ici d'énoncer cette extension pour deux dimensions.

Les solutions de l'équation aux dérivées partielles

(1) 
$$\Delta \varphi \equiv \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -f(x, y)$$

s'annulant à la limite d'un domaine donné dans le plan x, y, peuvent être exprimées sous la forme que l'on connaît de la théorie des potentiels

$$\varphi(x,y) = \frac{1}{2\pi} \int \int \log \frac{1}{r} f(\xi,\eta) d\xi d\eta \qquad \left( r = \sqrt{(x-\xi)^2 + (y-\eta)^2} \right)$$

Posons

$$\int\!\int\!\left(\log\frac{1}{r}\right)^2 d\xi d\eta = \omega(x, y)$$

où  $\omega$  est positif et fini pour toutes les valeurs de x, y, et

$$\frac{\log \frac{1}{r}}{\sqrt{\omega(xy)}} = \hat{\varphi}(x, y; \xi, \eta),$$

 $\sqrt{\omega}$  étant encore positif, il suit pour toutes les valeurs de  $x, y, \hat{\varphi}$  normale, c'est-à-dire

Nous écrirons donc

$$\Phi(x,y) = \frac{\varphi(xy)}{\sqrt{\omega(xy)}} = \frac{1}{2\pi} \int \int \hat{\varphi} f(\xi,\eta) \, d\xi \, d\eta,$$

et supposerons la fonction P aussi normale; au surplus, nous ne regar-

derons que des fonctions pour lesquelles le f dans (1) est positif. Il s'ensuit

$$\begin{split} \mathbf{I} = & \int \int \Phi^2 \, dx \, dy = \frac{\mathbf{I}}{4\pi^2} \int \int \int \int \int \int \hat{\phi} \, f \hat{\phi}_1 f_1 \, d\xi \, d\eta \, d\xi_1 \, d\eta_1 \, dx \, dy \\ = & \frac{\mathbf{I}}{4\pi^2} \int \int \int \int f f_1 \, d\xi \, d\eta \, d\xi_1 \, d\eta \int \int \hat{\phi} \, \hat{\phi}_1 \, dx \, dy, \end{split}$$

où

$$\hat{\varphi}_1 = \hat{\varphi}(\xi_1, \eta_1, x, y), \quad f_1 = f(\xi_1 \eta_1).$$

D'après la relation de Schwarz

$$\int\!\int \stackrel{\wedge}{\varphi} \stackrel{\wedge}{\varphi}_1 dx dy \stackrel{\leq}{=} 1,$$

on obtient donc

(2) 
$$\frac{1}{2\pi} \int \int f(\xi, \eta) \, d\xi \, d\eta \stackrel{>}{=} \mathbf{1}.$$

Soit  $\Psi$  une fonction arbitraire, nous obtenons donc pour chaque fonction normale  $\Phi$ ,

$$\iint \Phi \Psi \, dx \, dy = \frac{1}{2\pi} \iiint \int \int \hat{\varphi} f(\xi \eta) \, \Psi(xy) \, d\xi \, d\eta \, dx \, dy$$
$$= \frac{1}{2\pi} \iiint f(\xi, \eta) \, d\xi \, d\eta \iint \hat{\varphi} \Psi(xy) \, dx \, dy.$$

Soit enfin  $m_0$  la limite inférieure pour la valeur de l'intégrale  $\int \int \hat{\varphi} \Psi dx dy$  correspondant aux valeurs  $\xi_0 \eta_0$  de  $\xi$ ,  $\eta$ . Il suit à cause de (2)

La note de M. Blaschke contient la considération analogue pour *une* dimension. Je veux encore remarquer que la condition  $\Delta \varphi = \text{négatif n'est}$  pas identique avec la condition de la convexité de la surface correspondante.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur une méthode directe du calcul des variations.

Note de M. Leonha Tonelli, présentée par M. Hadamard.

En nous référant pour les notations à une Note précédente (1), nous allons

<sup>(1)</sup> Séance du 15 juin 1914.

nous occuper des fonctions minimant l'intégrale  $\mathfrak{s}(y) = \int_a^b f(x, y, y') dx$ , pour voir si elles satisfont à l'équation d'Euler.

#### 1. Soient vérifiées la condition II et la condition

I': pour chaque point  $(\overline{x}, \overline{y})$  du champ considéré, il n'y a pas d'intervalles de valeurs y', où la  $f_{y''}(\overline{x}, \overline{y}, y')$  est toujours  $\leq$  o.

Si existent, en outre, les intégrales

$$\int_{a}^{b} f_{y}(x, y_{0}, y'_{0}) dx, \quad \int_{a}^{b} f_{y'}(x, y_{0}, y'_{0}) dx,$$

où  $y_0 = y_0(x)$  est une fonction absolument continue, et si l'on a toujours

$$\int_{a}^{b} \left[ \omega f_{Y}(x, y_{0}, y'_{0}) + \omega' f_{Y'}(x, y_{0}, y'_{0}) \right] dx = 0,$$

où  $\omega$  est une fonction quelconque ayant une dérivée  $\omega'$  finie et continue dans tout l'intervalle (a, b) et satisfaisant à la condition  $\omega(a) = \omega(b) = 0$ , la fonction  $y_0$  a partout une dérivée finie et continue et satisfait à l'équation d'Euler  $f_y - \frac{d}{dx} f_{y'} = 0$ .

#### 2. Soient vérifiées la condition I' et la condition

II': on a toujours f > -N et la partie principale de f, pour  $|y'| \to \infty$ , est, tant au point de vue du calcul de la fonction elle-même que de celui de ses dérivées,  $P(x, y)|y'|^{1+\alpha}$ ,  $\alpha$  étant > 0 et P une fonction finie et continue avec ses dérivées partielles des deux premiers ordres.

En outre, soit toujours P > 0 et  $\lim_{\|y\| \to \infty} m_y \|y\|^{1+\alpha} = \infty$ , où  $m_y$  désigne le minimé de P pour toutes les abscisses de (a, b) et pour toutes les ordonnées en valeur absolue  $\leq |y|$ .

Alors, chaque fonction y(x) absolument continue qui minime l'intégrale s a, dans tous les intervalles où elle reste intérieure au champ considéré, une dérivée finie et continue et satisfait, dans ces mêmes intervalles, à l'équation différentielle d'Euler.

# 3. Soient vérifiées les hypothèses I" : $f_{x^{12}} > 0$ , et II.

Si Y et R sont deux nombres positifs, pris d'avance arbitrairement, on peut

determiner un nombre d > 0 tel que,  $P_1(x_1, y_1)$ ,  $P_2(x_2, y_2)$ , étant deux points quelconques du rectangle  $a \le x \le b$ ,  $(y) \le Y$ , qui satisfont aux conditions

$$|x_2-x_1| < d,$$
  $\left|\frac{y_2-y_1}{x_2-x_1}\right| < R,$ 

on peut toujours joindre  $P_1$  à  $P_2$  par une extrémale, et une seule, donnant à l'intégrale de f(x, y, y') une valeur plus petite que tout autre courbe y = y(x) [y(x) absolument continue] joignant les mêmes points.

- 4. Les hypothèses I", II étant vérifiées, toute fonction absolument continue qui minime 3 admet, dans tous les intervalles où elle reste intérieure au champ considéré, une dérivée première bien déterminée, finie ou non. Dans chacun de ces intervalles, sauf tout au plus pour les points d'un ensemble fermé de mesure nulle, cette dérivée est finie et continue, l'équation d'Euler est satisfaite et il existe aussi une dérivée seconde finie et continue.
- 5. Soient encore vérifiées les hypothèses I'', II. Soit en outre, vérifiée l'une ou l'autre des deux hypothèses:

 ${\rm III}_a$ : l'intégrale  $\int_a^b f_y(x y_0 y_0') dx$  existe;

III<sub>b</sub>: pour tout champ borné du plan (xy) on peut déterminer deux constantes positives  $Q_i$ ,  $Q_2$ , telles que, pour tous les points du champ, on ait

$$\left|\frac{f_{\mathcal{Y}}-f_{\mathcal{Y}'x}-\mathcal{Y}'f_{\mathcal{Y}'y}}{f_{\mathcal{Y}'z}}\right| < Q_1\mathcal{Y}'^2 + Q_2.$$

Dans ces conditions toute fonction  $y_0$ , absolument continue, qui minime 3, admet, dans tous les intervalles où elle reste intérieure au champ donné, des dérivées première et seconde finies et continues, et satisfait, dans ces mêmes intervalles, à l'équation différentielle d'Euler.

- 6. Dans les conditions du théorème précédent et si, en outre, la variation seconde de s, débarrassée des termes en  $\delta_y^2$ ,  $\delta_y^2$ , est toujours positive, non nulle, il n'y peut avoir qu'une seule fonction minimante (absolument continue).
- 7. Si l'on a vérifié les hypothèses I', II' ou I", II, III<sub>a</sub> ou bien I", II, III<sub>b</sub>, il existe toujours, du moins, une extrémale qui joint deux points quelconques  $P_1(x_1, y_1)$ ,  $P_2(x_2, y_2)$  tels que  $a \le x_1 < x_2 \le b$ .

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur la fonction  $\zeta(s)$  de Riemann. Note (1) de M. Harald Bohr, présentée par M. J. Hadamard.

- 1. Pour l'étude de la fonction  $\zeta(s) = \zeta(\sigma + it)$ , il suffit de considérer le demi-plan  $\sigma > \frac{1}{2}$ , car, si l'on connaît la fonction  $\zeta(s)$  dans ce demi-plan, on peut, à l'aide de l'équation fonctionnelle de Riemann, qui relie entre elles les valeurs de Zéta aux deux points s et s et s et dier la fonction dans le demi-plan restant s et s
- 2. Dans quelques Mémoires antérieurs (2), j'ai étudié la fonction  $\zeta(s)$  dans le demi-plan  $\sigma > r$  par une méthode arithmétique, fondée sur la théorie des approximations diophantiques. Parmi les résultats obtenus, résultats qui, à certains égards, sont d'un caractère définitif, je me permettrai de rappeler le suivant: Soit  $U = U(\sigma_0)$  l'ensemble des valeurs que prend  $\zeta(s)$  sur la droite  $\sigma = \sigma_0$ , et soit  $W = W(\sigma_0)$  l'ensemble des valeurs que prend  $\zeta(s)$  dans le voisinage immédiat de la droite  $\sigma = \sigma_0$ , c'est-à-dire l'ensemble W des valeurs w telles que, pour tout  $\delta > 0$ , l'équation  $\zeta(s) = w$  ait au moins une racine dans la bande  $\sigma_0 \delta < \sigma < \sigma_0 + \delta$ ; alors, si  $\sigma_0 > r$ , il existe dans le plan complexe un ensemble fermé  $V = V(\sigma_0)$ , défini d'une manière géométrique, savoir, comme un ensemble résultant de la multiplication d'une infinité des cercles, tel que l'ensemble U soit partout dense dans V et que l'ensemble W soit identique à V.
- 3. La méthode arithmétique, employée dans les Mémoires cités, est de telle nature que son application à l'étude de la fonction  $\zeta(s)$  semble d'abord devoir être limitée au domaine  $\sigma > 1$ . Cependant, dans un Mémoire qui vient de paraître (3), M. Courant et moi-même nous avons réussi, en introduisant des notions empruntées au calcul des probabilités, à généraliser cette méthode en sorte qu'elle devienne applicable non seulement pour

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 22 juin 1914.

<sup>(2)</sup> Voir surtout Sur la fonction  $\zeta(s)$  dans le demi-plan  $\sigma > 1$  (Comptes rendus, t. 134, 1912, p. 1078).

<sup>(3)</sup> H. Bohr et R. Courant, Neue Anwendungen der Theorie der Diophantischen Approximationen auf die Riemannsche Zetafunktion (Journal de Crelle, 1914, p. 249-274).

le demi-plan  $\sigma > 1$ , mais pour tout le demi-plan  $\sigma > \frac{1}{2}$ . A l'aide de cette méthode généralisée, nous avons démontré, dans le Mémoire cité, le théorème suivant :

Theorems I. — Soit  $\frac{1}{2} < \sigma_0 \le 1$ , l'ensemble des valeurs que prend  $\zeta(s)$ , sur la droite  $\sigma = \sigma_0$  est partout dense dans tout le plan complexe.

4. Du résultat, rappelé ci-dessus, sur la fonction  $\zeta(s)$  dans le demi-plan  $\sigma > 1$ , il s'ensuit en particulier que si l'on connaît, pour une valeur de  $\sigma_0 > 1$ , l'ensemble  $U = U(\sigma_0)$  des valeurs de  $\zeta(s)$  sur la droite  $\sigma = \sigma_0$ , on en peut immédiatement déduire l'ensemble  $W = W(\sigma_0)$  des valeurs que prend  $\zeta(s)$  dans le voisinage immédiat de la même droite  $\sigma = \sigma_0$ ; en effet, W est l'ensemble fermé le plus petit qui contient U, c'est-à-dire W = U + U', où U' désigne l'ensemble dérivé de U. Si ce rapport entre l'ensemble  $U(\sigma_0)$  et l'ensemble  $W(\sigma_0)$  subsistait, non seulement pour  $\sigma_0 > 1$  mais encore pour  $\sigma_0 > \frac{1}{2}$ , il résulterait immédiatement du théorème I que, pour  $\frac{1}{2} < \sigma_0 < 1$ , l'ensemble  $W(\sigma_0)$  consisterait de toutes les valeurs du plan complexe; je ne sais pas s'il en est ainsi ou non (dans le cas affirmatif l'hypothèse de Riemann, qui dit que  $\zeta(s) \neq 0$  pour  $\sigma > \frac{1}{2}$  serait inexacte), mais j'ai réussi à démontrer, à l'aide de la méthode arithmétique généralisée, que pour  $\sigma_0 < 1$  l'ensemble  $\sigma$ 

Théorème II. — Soit  $\frac{1}{2} < \alpha < \beta < 1$ , la fonction  $\zeta(s)$  prend dans la bande  $\alpha < \sigma < \beta$  toutes les valeurs différentes de zéro et même une infinité de fois.

La raison pour laquelle, dans ce théorème, la valeur zéro joue un rôle particulier consiste, d'une manière générale, dans le fait que l'expression de  $\zeta(s)$  avec laquelle on est conduit à opérer est un produit, savoir le produit d'Éuler  $\zeta(s) = \Pi(\mathfrak{r} - p^{-s})^{-1}$ , qui est d'ailleurs divergent dans la bande considérée  $\frac{\mathfrak{r}}{2} < \sigma < \mathfrak{r}$ .

J'ajoute que le théorème II était déjà établi par M. Landau et moi-même ('), mais seulement en supposant la vérité de l'hypothèse de Riemann

<sup>(1)</sup> H. Bour et E. Landau, Beiträge zur Theorie der Riemannschen Zetafunktion (Math. Ann., t. LXXIV, 1913, p. 27).

que  $\zeta(s) \neq 0$  pour  $\sigma > \frac{1}{2}$ ; la démonstration, que nous en avons donnée dans cette hypothèse, était une démonstration analytique basée sur des résultats connus en relation avec le célèbre théorème de MM. Picard-Landau.

5. La méthode arithmétique me permet de donner au théorème II une forme beaucoup plus précise, que voici :

Théorème III. — Soit  $a \neq 0$ ,  $\frac{1}{2} < \alpha < \beta < 1$  et soit N(T) le nombre des racines de l'équation  $\zeta(s) = a$  dans le rectangle  $\alpha < \sigma < \beta$ , 0 < t < T. Alors il existe une constante positive  $k = k(a, \alpha, \beta)$  telle que pour tout T suffisamment grand

 $N(T) > kT_{\pi}$ 

On voit l'intérêt de ce résultat en le combinant avec cet autre fait, qui est une conséquence immédiate d'un théorème général de M. Landau et moimême ('), sur les séries de Dirichlet, que N(T) = O(T), c'est-à-dire qu'il existe d'autre part une constante positive  $K = K(a, \alpha, \beta)$  telle que pour T suffisamment grand

 $N(T) < KT_i$ 

6. Soit encore  $\frac{1}{2} < \alpha < \beta < r$  et soit M(T) le nombre des zéros de  $\zeta(s)$  dans le rectangle  $\alpha < \sigma < \beta$ , o < t < T. Du théorème de M. Landau et de moi-même (²), il résulte d'abord que M(T) = O(T), mais, dans une Note ultérieure (³), nous avons démontré le résultat plus précis que M(T) = o(T), c'est-à-dire que

$$\lim_{T\to\infty}\frac{M(T)}{T}=0.$$

En combinant ce fait avec le théorème III, qui dit que

$$\lim_{T=\infty}\inf \frac{N(T)}{T} > 0,$$

on voit que, dans toute bande  $\alpha < \sigma < \beta$ , où  $\frac{1}{2} < \alpha < \beta < 1$ , le nombre des zéros de  $\zeta(s)$ , s'il en existe, est infiniment plus petit que le nombre des racines de l'équation  $\zeta(s) = a$  pour toute valeur a différente de zéro.

<sup>(1)</sup> H. Bohr et E. Landau, Ein Satz über Dirichletsche Reihen mit Anwendung auf die ζ-Funktion und die L-Funktionen (Rendiconti Palermo, t. XXXVII, 1914).

<sup>(2)</sup> Rendiconti Palermo (l. c.).

<sup>(3)</sup> H. Bohr et E. Landau, Sur les zéros de la fonction ζ(s) de Riemann (Comptes rendus, t. 158, 1914, p. 106).

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — Sur le problème des deux lignes électriques branchées en série. Note de M. André Léauté, présentée par M. Émile Picard.

Nous nous proposons ci-dessous d'indiquer dans le cas général la solution du problème de la propagation des ondes électriques sur une ligne formée de deux tronçons.

Nous avons, dans une Note antérieure (1), ramené la question à la détermination de coefficients A, tels que, si  $v_1(x)$ ,  $v_2(x)$ ,  $w_1(x)$  et  $w_2(x)$  sont quatre fonctions données, on ait, de x = 0 à  $x = l_1$ ,

$$\sum_{-\infty}^{+\infty} A k \sin \varepsilon x = v_1(x), \qquad \sum_{-\infty}^{+\infty} A \frac{s}{\varepsilon} k \cos \varepsilon x = w_1(x),$$

et, de  $x = l_1$  à  $x = l_2$ ,

$$\sum_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{A} \cos \eta(x-l_2) = \mathbf{v}_2(x), \qquad \sum_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{A} \frac{s}{\eta} \sin \eta(x-l_2) = \mathbf{w}_2(x),$$

en définissant  $\varepsilon$ ,  $\eta$ , k en fonction de s par les égalités

$$\varepsilon^2 = -\gamma_1 \lambda_1 s^2 - \gamma_1 \rho_1 s, \qquad \eta^2 = -\gamma_2 \lambda_2 s^2 - \gamma_2 \rho_2 s, \qquad k = \frac{\cos \eta (l_2 - l_1)}{\sin \varepsilon l_1},$$

et en prenant pour s toutes les racines de l'équation

(E) 
$$\tan \varepsilon l_1 \tan \eta (l_2 - l_1) = \frac{\gamma_1 \eta}{\gamma_2 \varepsilon}.$$

Or, nécessairement, chaque coefficient A se compose de quatre termes, dont le premier correspond au cas  $w_1 = v_2 = w_2 = 0$ , le second au cas  $v_2 = w_2 = v_4 = 0$ , et ainsi de suite; nous n'examinerons que le premier, les trois autres cas se traitant de façon semblable.

Soit donc  $w_1 = v_2 = w_2 = 0$ , et posons

$$\sigma = j\sqrt{\gamma_1\lambda_1z^2 + \gamma_1\rho_1jz}, \qquad \tau = j\sqrt{\gamma_2\lambda_2z^2 + \gamma_2\rho_2jz}, \qquad j = \sqrt{-1}.$$

Sur une surface de Riemann constituée par deux feuillets plans, se raccor-

<sup>(1)</sup> Nous conservons les notations de cette Communication : Comptes rendus, t. 158, 1914, p. 1334.

dant le long du segment de droite  $\left(0, -j\frac{\rho_1}{\lambda_1}\right)$ ,  $\sigma$  est une fonction uniforme de z; si l'on forme une surface semblable pour  $\tau$  et, si l'on convient d'associer les feuillets de ces surfaces en sorte que, pour z infini,  $\frac{\sigma}{\tau}$  soit positif, on peut considérer les deux fonctions ci-dessous comme fonctions uniformes de z:

$$\begin{split} \pi(z) &= \frac{j}{4} \left\{ -\gamma_2 \sigma \left[ e^{l_1 \sigma} - e^{-l_1 \sigma} \right] \left[ e^{(l_2 - l_1)\tau} - e^{-(l_2 - l_1)\tau} \right] \right. \\ &+ \gamma_1 \tau \left[ e^{l_1 \sigma} + e^{-l_1 \sigma} \right] \left[ e^{(l_2 - l_1)\tau} + e^{-(l_2 - l_1)\tau} \right] \left. \right\}, \\ \psi(z) &= \frac{j}{4} \frac{\sigma}{z} e^{-l_1 \sigma} \left[ \left[ \gamma_2 \sigma + \gamma_1 \tau \right] e^{-(l_2 - l_1)\tau} - \left[ \gamma_2 \sigma - \gamma_1 \tau \right] e^{(l_2 - l_1)\tau} \right\}. \end{split}$$

On pose alors

$$\hat{\mathcal{F}}(z) = \frac{\psi(z)}{\pi(z)} \int_{-L}^{x} e^{\sigma(x-\mu)} \, v_1(\mu) \, d\mu - \frac{\frac{\sigma}{z}\pi(z) - \psi(z)}{\pi(z)} \int_{x}^{l_1} e^{\sigma(x-\mu)} \, v_1(\mu) \, d\mu,$$

et l'on fait l'intégration

$$\mathbf{J} = \frac{1}{2\pi j} \left[ \int_{\mathbf{c}_1} \mathbf{f}(z) \, dz - \int_{\mathbf{c}_2} \mathbf{f}(z) \, dz \right],$$

 $C_1$  et  $C_2$  étant deux cercles concentriques à l'origine, assujettis à ne passer par aucun de zéros de  $\pi(z)$  et correspondant aux deux feuillets des surfaces de Riemann; par une généralisation aisée des calculs de M. E. Picard ('), on trouve  $J = -2v_1(x)$  dans l'intervalle  $(-l_1, +l_1)$ .

L'application du théorème des résidus permet, après une suite de simplifications qu'il est inutile de reproduire ici, d'écrire  $-\frac{J}{2}$ , c'est-à-dire  $v_{i}(x)$  sous la forme

(S) 
$$\gamma_1 \sum_{s}^{+\infty} \frac{k \, \varepsilon \eta}{s} \, \frac{1}{F'(s)} \int_0^{t_1} \sin \varepsilon \mu \, v_1(\mu) \, d\mu \, \sin \varepsilon x,$$

et l'on est ainsi conduit, pour  $v_2 = w_4 = w_2 = 0$ , à

(1) 
$$A = \gamma_1 \frac{\varepsilon \eta}{s} \int_0^{l_1} \sin \varepsilon \mu \, v_1(\mu) \, d\mu.$$

On vérifie ensuite que, sur le second tronçon  $(l_1, l_2)$ ,

$$\sum_{-\infty}^{+\infty} A \cos \eta(x - l_2) = 0,$$

<sup>(1)</sup> E. PICARD, Traité d'Analyse, t. II, p. 181.

en suivant à peu près la même marche que ci-dessus et en prenant pour  $\mathcal{F}(z)$  la fonction

$$\frac{\sigma\tau}{\pi\pi(\pi)}\int_{-l_1}^{\bullet+l_1} e^{-\sigma(\mu+\tau(x-l_2))} v_1(\mu) d\mu.$$

Enfin, par un procédé semblable, on constate que

$$\sum_{-\infty}^{+\infty} A \frac{s}{\epsilon} k \cos \epsilon x = 0,$$
 sur le premier tronçon,  $\sum_{-\infty}^{+\infty} A \frac{s}{\eta} \sin \eta (x - l_2) = 0,$  sur le second.

Il se présente toutefois une difficulté, provenant de ce que l'intervalle  $(-l_1, +l_1)$ , dans lequel on effectue le développement (S), est ce que nous avons, dans un travail antérieur, appelé *intervalle limite* (1). Comme toujours en pareil cas, la formule (1) doit être modifiée par une intégration par parties.

Cette opération une fois faite et après addition des quatre termes correspondant respectivement à  $w_1 = v_2 = w_2 = 0$ , à  $v_2 = w_2 = v_4 = 0$ , etc., on obtient la valeur définitive suivante

$$\begin{split} \mathbf{A} &= \frac{\varepsilon\eta}{s} \, \frac{1}{\mathbf{F}'(s)} \left[ -\gamma_1 \int_0^{l_1} \frac{\cos\varepsilon\mu}{\varepsilon} \, e_1'(\mu) \, d\mu - \gamma_1^2 \lambda_1 s \int_0^{l_1} \frac{\cos\varepsilon\mu}{\varepsilon} \, w_1(\mu) \, d\mu \right. \\ &- \gamma_2 \int_{l_1}^{l_2} \frac{\sin n \left(\mu - l_2\right)}{k \, \eta} \, e_2'(\mu) \, d\mu - \gamma_2^2 \lambda_2 s \int_{l_1}^{l_2} \frac{\sin n \left(\mu - l_2\right)}{k \, \eta} \, w_2(\mu) \, d\mu \, \right], \end{split}$$

qui fournit la solution générale du problème.

On peut démontrer que le développement trigonométrique ainsi trouvé est le seul possible, en partant de la relation que voici :

$$\begin{split} &\gamma_1^2\lambda_1k_pk_q\Big(s_p+s_q+\frac{\rho_1}{\lambda_1}\Big)\int_0^{l_1}\frac{\cos\varepsilon_px}{\varepsilon_p}\,\frac{\cos\varepsilon_qx}{\varepsilon_q}\,dx\\ &+\gamma_2^2\lambda_2\Big(s_p+s_q+\frac{\rho_2}{\lambda_2}\Big)\int_{l_1}^{l_2}\frac{\sin\eta_p\left(x-l_2\right)}{\eta_p}\,\frac{\sin\eta_q\left(x-l_2\right)}{\eta_q}\,dx=0, \end{split}$$

valable pour  $p \neq q$ , et en imitant les méthodes classiques.

<sup>(1)</sup> Cf. Andre Léauté, Sur l'utilisation en Physique des séries trigonométriques (Ann. de Chim. et de Phys., 8° série, t. XXV, 1912).

PHYSIQUE. — Sur l'évaporation des sphérules de mercure maintenues en suspension dans un milieu gazeux. Note (1) de MM. A. Schidlof et A. Karpowicz.

Depuis l'été 1913 nous avons mis au point une méthode de détermination de la charge élémentaire, en étudiant la chute et l'ascension d'une petite goutte de mercure entre les plateaux d'un condensateur en acier. Le principe de la méthode et le mode opératoire nous avaient d'ailleurs déjà donné des résultats satisfaisants avec des gouttes d'huile (2). Les résultats complets de nos observations semblent confirmer, approximativement du moins, les chiffres publiés antérieurement.

Nous nous contentons ici d'attirer l'attention sur une particularité curieuse qui a rendu nos expériences plus difficiles, en a diminué la précision et a compliqué nos calculs.

Dès le début des recherches, nous avons observé que la vitesse de chute d'une goutte de mercure diminue continuellement et indéfiniment.

En même temps on observe que les sphérules renvoient de moins en moins de lumière et finissent par devenir invisibles dans les conditions d'éclairage et de grossissement dont nous disposons.

On constate de plus que la décroissance d'une goutte est ralentie si l'on a soin, entre les observations, d'intercepter le faisceau éclairant, au moyen d'un obturateur. Les courbes suivantes donneront une idée de l'allure du phénomène, tel qu'il se produit sous l'influence ininterrompue de la lumière, malgré l'interposition d'une épaisse cuve d'eau sur le trajet du faisceau éclairant.

Parmi les différentes explications qui se présentent à l'esprit, la plus simple et la plus plausible est d'admettre que les gouttelettes de mercure, sous l'action de la lumière, se volatilisent peu à peu, même si le plateau inférieur du condensateur est déjà recouvert, par endroits, de grosses gouttes de mercure qui saturent l'atmosphère.

Nous nous sommes néanmoins demandé si l'explication précédente était la seule possible, et si une modification progressive de la surface des gouttes, due à l'oxygène ou à l'humidité de l'air, ne pourrait pas produire les mêmes effets, en diminuant par exemple la mobilité des gouttes.

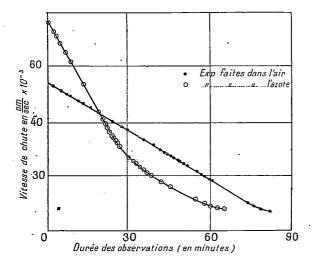
Pour trancher la question, nous avons remplacé l'air que nous avions

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 22 juin 1914.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, t. 156, 1913, p. 304.

dans notre condensateur par un gaz inerte (azote) soigneusement desséché par l'anhydride phosphorique. Les résultats ont été exactement les mêmes et n'ont fait que confirmer nos expériences précédentes dans l'air. Or cette diminution progréssive des sphérules de mercure n'a pas été observée par M. Ehrenhaft qui vient de publier ses observations sur des gouttes de mercure (4).

Il y a donc sur ce point une divergence manifeste entre ses observations



et les nôtres. En comparant de plus près les dispositifs expérimentaux respectifs, nous croyons avoir trouvé la raison de cette divergence.

M. Ehrenhaft produit la pulvérisation du mercure au moyen d'un arc voltaïque, tandis que nous avons employé dans le même but un pulvérisateur (méthode de Millikan). Si l'on est à peu près sûr qu'un pulvérisateur en verre ne peut produire de modifications chimiques dans une goutte de mercure, il n'en est peut-être pas de même d'un arc voltaïque, même si cet arc est produit dans une atmosphère d'azote ou d'anhydride carbonique. Dans ce dernier cas on aurait affaire non pas à des gouttes de mercure, mais à des sphérules de matière non volatile et mal définie dont la densité moyenne varierait avec le rayon de la sphérule, et cela expliquerait les écarts que présentent alors les expériences avec la théorie généralement admise du mouvement brownien dans les gaz. En outre, cela expliquerait

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 158, 1914, p. 1071; Verhandl. der Deutschen Physikal. Ges., t. XV, 1913, p. 1187; Ibid., p. 1350; Wien. Akademie Ber., t. CXXIII, 1914, p. 55.

la constatation, apparemment paradoxale, du Mémoire cité (¹), que les particules de plus faible vitesse de chute avaient une plus petite mobilité que les particules de chute plus rapide. Les conséquences numériques tirées de l'application des lois de Stokes-Cunningham perdraient donc leur valeur.

Remarquons cependant que les données calculées d'après les écarts browniens et les valeurs de la différence de potentiel nécessaire pour équilibrer le poids de la sphérule ne dépendent pas de sa densité moyenne et échappent à l'objection précédente. Toutefois, on peut se demander si les observations présentent une précision suffisante pour en tirer la valeur absolue de la charge de l'électron. En outre, il faudrait être certain que tout saut brusque de la différence de potentiel d'équilibre est nécessairement dû à une variation de la charge de la sphérule; il se pourrait fort bien que quelques-uns de ces sauts soient dus à une faible variation de sa masse. Or, dans la méthode d'observation adoptée par l'auteur, les changements de masse, s'ils se produisent, passent ou bien inaperçus, ou bien sont traités a priori comme des écarts statistiques de la vitesse de chute.

En résumé, si les expériences de M. Ehrenhaft présentent certainement un grand intérêt et méritent une étude approfondie, nous ne pensons pas cependant que, dans l'état actuel de cette question, elles puissent être envisagées comme une vérification indiscutable des vues théoriques de ce savant.

ÉLECTRICITÉ. -- Variations de résistance des cristaux et forces électromotrices résiduelles. Note de M<sup>lle</sup> Paule Collet, présentée par M. J. Violle.

Les substances à étudier sont mises en plaques, serrées entre des électrodes métalliques. On établit entre les bornes des électrodes une différence de potentiel connue. Le courant *excitateur* ainsi obtenu traverse la plaque pendant un temps déterminé (30<sup>s</sup> à 10<sup>m</sup>).

Avant et après l'excitation on mesure la résistance de la plaque au moyen d'un faible courant obtenu dans le circuit par application d'une force électromotrice connue. La déviation à du galvanomètre varie en raison inverse de la somme des résistances du cristal et du galvanomètre. Enfin, on mesure la f. e. m. résiduelle en fermant le cristal seul sur le galvanomètre après

<sup>(1)</sup> Wien. Akademie Ber., t. CXXIII, 1914, p. 107.

cessation de l'excitation. La déviation résiduelle obtenue dénote une f. e. m. qu'on peut calculer; cette f. e. m. est du reste temporaire de même que la variation de résistance.

Les cristaux ou corps étudiés sont le tellure, la zincite et la pyrolusite, la galène, la chalcosine, la chalcopyrite, la pyrite de fer et les sulfures de molybdène et de bismuth.

Deux séries d'expériences ont été faites. Dans la première, les électrodes sont des plaques métalliques faites, si possible, du métal dont on étudie un sel (cuivre, fer, zinc ou plomb). Dans la deuxième, les électrodes sont des plaques de zinc ou de plomb fortement amalgamées. Des vis permettent d'assurer les contacts.

Première série. - Les résultats sont souvent irréguliers.

Avec la zincite on obtient des variations brusques et temporaires de la résistance; avec la galène de brusques diminutions de résistance qui sont durables.

Avec certains des cristaux cependant la résistance est réduite de façon progressive par l'excitation. L'effet dépend de la durée et du potentiel d'excitation; il atteint son maximum, pour un potentiel donné, après 5 à 8 minutes. Par exemple, le potentiel étant 3 volts, la résistance varie de  $\frac{1}{6}$  de sa valeur avec le sulfure de molybdène, de  $\frac{1}{4}$  avec le sulfure de bismuth et la pyrite de fer, de  $\frac{1}{2}$  avec la chalcopyrite.

Cet effet persiste en partie. Avec les sulfures de molybdène et de bismuth,  $\frac{1}{4}$  environ de la variation demeure; avec la pyrite de fer,  $\frac{1}{5}$ ; avec la chalcopyrite, la résistance revient presque à sa valeur initiale. En tous cas, après cessation de l'excitation, le retour à la valeur stable de la résistance se traduit en fonction du temps par des courbes d'allure exponentielle. Avec la chalcopyrite, en particulier, ces courbes s'échelonnent régulièrement les unes au-dessus des autres suivant la durée et le potentiel de l'excitation.

La f. e. m. résiduelle n'est sensible de façon nette qu'avec le sulfure de bismuth et la pyrite de fer. Son maximum est de  $5 \times 10^{-3}$  volt environ, et elle est de sens inverse au courant excitateur. Elle s'évanouit très vite avec le sulfure de bismuth  $(2 = 8 \times 10^6 \text{ ohms})$  et persiste plus longtemps avec la pyrite de fer  $(r_4 = 27000 \text{ ohms})$ .

Deuxième série. — Les électrodes étant amalgamés, on constate que les résistances des plaques sont beaucoup plus faibles : 20000 ohms pour le

sulfure de bismuth; 434 et 500 ohms pour la pyrite de fer. Les résistances mesurées dans le premier cas étaient donc au moins pour les  $\frac{9}{10}$  des résistances de contact.

De plus, les résistances ont acquis une grande constance; elles ne varient presque plus par excitation.

Les forces électromotrices résiduelles se manifestent d'autant plus nettement que les résistances des plaques cristallines deviennent moindres et que les irrégularités d'expérience se font plus rares. Aussi faut-il, lorsqu'on veut étudier la diminution de résistance au moyen des déviations du galvanomètre, éliminer les variations dues à la force électromotrice résiduelle, dont l'effet tantôt s'ajoute au courant de mesure et tantôt s'en retranche.

La variation de résistance est toujours une diminution; déjà sensible avec la chalcosine, la pyrite de fer et le sulfure de bismuth, elle devient plus nette avec la chalcopyrite et la pyrolusite; mais, sauf lors des premières mesures qui provoquent parfois une diminution notable et durable de la résistance, les variations ne dépassent jamais 3 à 4 pour 100. Les caractères de ces variations sont les mêmes que dans la première série d'expériences.

Quant aux forces électromotrices résiduelles, elles demeurent faibles avec la zincite et la molybdénite, irrégulières encore, bien qu'assez intenses, avec la galène (2 × 10<sup>-4</sup> volt) et la pyrolusite.

Mais avec la chalcopyrite, la chalcosine, la pyrite de fer, le sulfure de bismuth et le tellure, les résultats sont très nets. Les forces électromotrices sont de sens inverse au courant excitateur et égales dans les deux sens. Leur valeur initiale croît régulièrement avec le potentiel et la durée de l'excitation, en atteignant un maximum pour chaque potentiel, au bout d'un temps d'excitation qui varie de 2 à 4 minutes. Les maxima atteints pour des potentiels d'excitation de 0,8 volt varient de 1,5 × 10<sup>-4</sup> (sulfure de bismuth) à 2 × 10<sup>-3</sup> volt (chalcosine).

Après cessation de l'excitation, ces forces électromotrices décroissent exponentiellement en fonction du temps. Quelles que soient la durée et le potentiel de l'excitation, le temps nécessaire pour que la fonction électromotrice soit réduite de moitié est à peu près constant pour chaque plaque étudiée : 10 secondes pour le sulfure de bismuth, 20 secondes pour la chalcopyrite, 25 à 30 secondes pour la chalcosine, 30 secondes pour la pyrite de fer et 1 minute pour le tellure.

Les conclusions à tirer sont les suivantes :

1º Importance prépondérante des contacts, dans la valeur absolue de la

résistance et dans les phénomènes irréguliers et étrangers que présentent les résistances cristallines. En effet, une fois les contacts améliorés, les phénomènes se simplifient et deviennent réguliers.

2° Existence d'une force électromotrice résiduelle de sens inverse au courant qui vient de traverser le cristal, et qu'on peut essayer de rattacher à des phénomènes de polarisation ou à des phénomènes thermo-électriques.

CHIMIE PHYSIQUE. — Influence des dissolvants sur l'activité optique des camphorates de méthyle acides ortho et allo et camphorate neutre. Note de MM. J. MINGUIN et R. BLOC, présentée par M. Haller.

Dans notre deuxième Communication (¹), nous avons montré que l'activité optique des éthers camphoriques de la série ortho est très notablement modifiée quand on passe du solvant alcool aux solvants benzène et toluène; que celle de la série allo reste sensiblement constante, et qu'enfin, la modification, chez les éthers neutres, se fait dans le même sens que dans la série ortho, mais à un degré moindre.

Cette Note renferme les résultats obtenus avec un grand nombre d'autres dissolvants.

Comme précédemment, nos déterminations ont été faites en employant, pour les éthers acides,  $2^g$ , 14, c'est-à-dire  $\frac{M}{100}$  et pour l'éther neutre  $2^g$ , 28, qui correspond aussi à  $\frac{M}{100}$ .

La dissolution est effectuée dans 25<sup>cm</sup> du solvant et l'on observe avec un tube de 20<sup>cm</sup>, en lumière jaune, à la température moyenne de 16°.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 158, p. 1273.

	Camphorate de méthyle		Complements married	
Dissolvants	ortho.	allo.	Camphorate neutre de méthyle.	
Acide formique	$\alpha = 8^{\circ}.16^{'}$	$\alpha = 6.06$	0 /	
Acétone	8.50	8.20	$\alpha = 8.30$	
Alcool méthylique	9	7.44	8.58	
» éthylique	9	7.40	8.56	
» propylique	8.56	7.50	8.40	
» butyrique normal	9. 6	7.50	»	
» isobutylique	9	7.46	<b>»</b>	
» heptylique	<i>9</i> »	7.48	»	
Acétate de méthyle	. 9.4	8.30	»	
Acétate d'éthyle	9	8.30	8.50	
Propionate d'éthyle	9	8.30	»	
Éther ordinaire	9.10	7.44	»	
Acide acétique	9.36	6.36	8.30	
» propionique	9.44	6.30	. »	
» butyrique	9.48	6.30	»	
Acétate de benzyle	10	9.30	D	
Chloroforme	10.10	7	9. 6	
	<b>.</b> .	<u>-</u>		
Éther de pétrole $\frac{M}{200}$	5.6	))	) <del>)</del>	
Iodure de méthyle	10.14	7.30	8.34	
» d'éthyle	10.14	7.30	<b>3</b> 0	
» de propyle	10.14	7.30	>>	
Cyclohexane $\frac{M}{200}$	5.8	»	»	
Acétophénone	10.40	10	10.18	
Chlorure de carbone	10.44	7.14	'n	
Alcool benzylique	10.50	9.40	10.20	
Cymène	rr. 4	. 8.10	»	
Cumène	11.46	8.40	»	
Xylène	11.52	8.46	10.30	
Toluène	I 2	7.56	<b>»</b>	
Nitrobenzine	12.26	7 、	10.24	
Benzine	12.38	7.40	11	
Sulfure de carbone	12 50	7.48	10.40	
Cinnamène	13.46	7.20	»	

En examinant ce tableau, on se rend facilement compte que les divers dissolvants exercent sur le dérivé ortho une influence très variable et que tous ceux qui renferment le noyau benzénique l'exaltent considérablement. Ces dissolvants ont aussi une influence propre sur le dérivé allo, mais

beaucoup moins prononcée et en particulier, le noyau benzénique ne se distingue pas comme dans le cas du camphorate ortho.

La liste des solvants, établie d'après l'ordre croissant des déviations polarimétriques correspondant à l'orthocamphorate, est tout à fait différente de celle qui convient à l'allocamphorate. Ceci montre le caractère général de la différence, déjà signalée, dans l'action modificatrice des mêmes dissolvants chez les isomères en question.

L'allure identique des dissolvants de même série et à même fonction (alcools, éthers, sels, acides, iodures d'alcoyles), vis-à-vis le composé ortho et vis-à-vis le composé allo, semble indiquer que la cause modificatrice, apportée par ces divers solvants, est en rapport étroit avec leur fonction chimique.

Enfin, les déterminations, effectuées sur l'éther neutre, montrent que son activité optique est toujours comprise entre celle de l'éther ortho et celle de l'éther allo, parfois très voisine de la moyenne arithmétique des deux.

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur l'inflammabilité des mélanges de grisou et de divers gaz. Note (1) de M. Leprince-Ringuer, présentée par M. H. Le Chatelier.

Inflammabilité des mélanges de formène, d'oxygène et d'azote. — On a déterminé les courbes des limites inférieure et supérieure  $n_0$  et  $n'_0$  d'inflammabilité lorsqu'on fait varier le dosage d'azote. Ce sont deux courbes qui se coupent. La limite supérieure est toujours la limite de propagation correspondant au diamètre de l'éprouvette,  $26^{mm}$  parce que l'air qui se mélange à l'orifice facilite l'allumage. On a ramené la limite inférieure à la limite de propagation correspondante. La limite inférieure varie d'abord très peu; elle est la même dans l'oxygène et dans l'air. L'intersection des deux courbes se fait pour une composition  $CH^4 + 2O^2$ , c'est-à-dire pour les proportions répondant à la combustion complète, avec 6,70 pour 100 de  $CH^4$ , 29,3 pour 100 d'azote et 64 pour 100 d'air : la limite supérieure dans l'air pour 13,10 pour 100 de  $CH^4$ ; la limite supérieure dans l'oxygène répond à  $3CH^4 + 2O^2$ , elle donne une flamme fuligineuse et un dépôt de carbone.

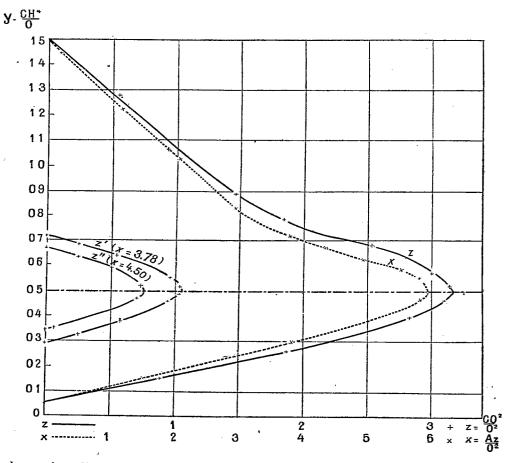
J'ai tracé les courbes  $\left(y=\frac{\mathrm{CH^4}}{\mathrm{O^2}},\,x=\frac{\mathrm{Az^2}}{\mathrm{O^2}}\right)$  qui sont données ci-après :

<sup>(2)</sup> Présentée dans la séance du 22 juin 1914.

On remarquera qu'au delà de x = 3,78 qui correspond à la composition de l'air, les courbes inférieure et supérieure sont presque rigoureusement symétriques par rapport à y = 0,5.

Inflammabilité des mélanges de formène, d'oxygène et d'acide carbonique.

— Les résultats concernant l'acide carbonique ont été déterminés, soit à



la station d'essais de Liévin, gracieusement mise à ma disposition, sur le mercure humide, soit à l'aide d'une burette spéciale ne contenant que 10 pour 100 d'eau et en notant à chaque fois le volume d'acide carbonique dissous par l'agitation.

Soit z le rapport  $\frac{\text{CO}^2}{\text{O}^2}$ , on remarque que la courbe f(y, z) n'est autre que la courbe f(y, x) dont les abscisses sont multipliées par 0,56 (il y a

de légers écarts qui paraissent principalement imputables aux erreurs d'expérience, bien que la présence de CO<sup>2</sup> soit *a priori* de nature à modifier les conditions de combustion).

On en conclut qu'un mélange contenant plusieurs gaz incombustibles se comporte sensiblement comme si chaque élément incombustible était remplacé, suivant une proportion déterminée, par l'un d'entre eux.

J'ai encore vérifié, et ceci est une conséquence de la loi précédente, que les courbes f(y, z) obtenues pour des mélanges de grisou, d'acide carbonique et d'air ou d'azote et d'oxygène dans un rapport constant, ne sont autres que la courbe f(y, z) précédente déplacée parallèlement à ellemême, sous réserve des mêmes petits écarts.

Dans l'air, l'intersection des courbes se fait pour 7,90 pour 100 de CH<sup>4</sup>, 16,5 pour 100 de CO<sup>2</sup>.

Je dois à l'obligeance de M. Taffanel une série d'expériences de contrôle sur le mercure avec inflammation par étincelle.

Des essais ont également été effectués avec la vapeur d'eau.

Ces essais sont rendus délicats parce qu'ils sont accompagnés d'une variation importante de température, au cours de laquelle l'eau abandonne la majeure partie des gaz qu'elle dissolvait; on y a remédié, soit en ne laissant en contact qu'une très faible quantité d'eau, soit en comparant les variations des limites inférieure et supérieure qui font connaître à la fois le coefficient de dissolution et le coefficient dû à la vapeur d'eau. J'en ai donné antérieurement les résultats.

L'influence de la vapeur d'eau sur la limite supérieure se déduit des lois qui précèdent, de même que l'influence de la température, et l'on a dans l'air :

 $n' = n'_0 + a't - b'\varphi$ 

avec

$$a' = 0,0036,$$
  
 $b' = 0,27.$ 

C'est ainsi qu'a été calculé  $n'_0$  pour les courbes précédentes.

Pratiquement, la connaissance d'une seule courbe permet, en résumé, de résoudre tous les problèmes relatifs à l'inflammabilité des mélanges grisouteux, tels que : analyse de ces mélanges par la méthode des limites d'inflammabilité inférieure et supérieure, danger créé dans les feux de mine par une arrivée d'air ou un dégagement de grisou, inflammabilité des mélanges plus lourds que l'air que donnent certains dégagements instantanés, etc.

CHIMIE GÉNÉRALE. — Bromuration du cobalt et du nickel en présence d'oxyde d'éthyle. Note de MM. F. Ducelliez et A. Raynaud, présentée par M. A. Haller.

I. Quand on traite le cobalt pulvérulent par le brome sec en présence d'éther anhydre, d'après le mode opératoire déjà indiqué par nous (¹), la réaction est assez vive et l'on ne tarde pas à voir se déposer au fond du récipient une substance verte, tandis que l'éther présente la même coloration.

Cette réaction s'effectuant facilement à la température ordinaire, alors qu'îl a été indiqué que le cobalt n'est attaquable qu'au rouge par la vapeur de brome (2), nous avons d'abord vérifié directement l'action du brome sec sur le cobalt très finement divisé (3). Nous avons constaté que l'attaque de ce métal, pratiquement nulle à la température ordinaire, commençait à être sensible à la température d'ébullition du brome. L'éther favorise donc d'une façon toute spéciale cette bromuration: en chauffant la substance verte ainsi préparée, pour volatiliser rapidement l'éther, nous avons obtenu du bromure de cobalt anhydre, pur:

	Analyses.		Théorie
	I.	H.	pour CoBr2.
Cobalt	27, 15	27,32	27,00
Brome	73,02	72,93	73,00
	100,17	100,25	

Ce corps pulvérulent, d'un beau vert, est très hygroscopique; laissé à l'air, il ne tarde pas à prendre superficiellement une teinte rose.

Cette bromuration facile pouvant être due à la formation d'un composé d'oxyde d'éthyle avec le bromure métallique, ainsi que nous l'avions constaté précédemment pour le manganèse (loc. cit.), nous avons cherché à isoler cette combinaison possible.

Les meilleures conditions pour l'obtenir sont de faire réagir le brome et le cobalt dans la proportion exigée pour CoBr², avec cependant un léger excès d'halogène,

<sup>(1)</sup> F. Ducelliez et A. Raynaud, Comptes rendus, t. 158, 1914, p. 576.

<sup>(2)</sup> Berthelot, Ann. de Ch. et de Ph., 2° série, t. XLIV, 1830, p. 391.

<sup>(3)</sup> Ce cobalt chimiquement pur était préparé comme l'un de nous l'a indiqué dans sa thèse (F. Ducelliez, Thèse, 1911).

d'éviter un trop grand excès d'éther, dans lequel le corps est assez soluble, et une élévation de température pouvant détruire le composé (il faut plonger le flacon dans un mélange réfrigérant et n'ajouter le brome que par petites portions).

Au bout de 12 heures, le corps est complètement déposé sous forme de matière verte de consistance butyreuse, très instable. Placé rapidement sous une cloche à air sec contenant du suif pour absorber l'éther libre, ce produit a donné à l'analyse :

•			Théorie
•	1.	II. ø	pour CoBr <sup>2</sup> (C <sup>4</sup> H <sup>10</sup> O).
Cobalt	20,00	20,13	20,13
Brome	54,19	54,23	54,61
Éther	25,81 (par différence)	24 à 25 (par distillation)	25,25

La combinaison répond donc à la formule

CoBr2 (C4H10O).

II. Nous avons obtenu avec le nickel des résultats analogues, mais la combinaison du bromure et de l'éther est plus stable que la précédente. Nous l'avons préparé à froid en laissant agir, sous une cloche sèche contenant du suif, du nickel et du brome en présence d'éther. Lorsque l'excès d'éther a été absorbé ou décanté, on isole une substance brune qui, placée sur plaque poreuse, devient très rapidement jaune clair.

Cette substance donne à l'analyse :

		Ineorie
		pour
		Ni Br2 ( C4 H10 O ).
Nickel	19,99	20,13
Brome	55,8	54,60
Éther (par distillation)	23 à 24	25,25

C'est donc bien la combinaison

NiBr2 (C4H10O).

Conclusions. — La bromuration du nickel et du cobalt est donc possible à la température ordinaire en présence d'oxyde d'éthyle, elle est due à l'existence des combinaisons CoBr²(C⁴H¹⁰O), NiBr²(C⁴H¹⁰O) que nous avons pu isoler. La décomposition par la chaleur de ces combinaisons fournit un moyen pratique de préparation des bromures anhydres CoBr² et NiBr².

CHIMIE. — Revision du poids atomique de l'uranium. Note (1) de M. O. HÖNIGSCHNID, présentée par M. Ch. Moureu.

La théorie de la désintégration de Rutherford, qui explique la destruction des éléments radioactifs, permet de calculer leurs poids atomiques lorsque l'on connaît ceux de l'élément initial de chaque série et celui des particules \( \alpha \) d'hélium. La détermination expérimentale directe des poids atomiques de l'uranium et du radium présente un intérêt particulier en ce qu'elle permet de voir dans quelle mesure la théorie s'accorde avec les faits.

La différence entre les poids atomiques de l'uranium et du radium doit être égale à  $3 \times 4,002 = 12,006$ . D'après les nombres admis par la Commission internationale, elle est de 238,5 - 226,4 = 12,1. Cette concordance avec la théorie disparaît si l'on admet le poids atomique 225,97 que j'ai déterminé pour le radium comme moyenne de 17 analyses de RaCl² et de RaBr² effectuées d'après les méthodes les plus récentes et sur des sels de radium spectroscopiquement purs (²).

Le nombre admis pour l'uranium repose sur les déterminations de Richards et Mérigold qui ont analysé le bromure d'uranium. Leurs expériences ont été faites dans des appareils en verre et en porcelaine qui sont légèrement attaqués par le brome et par le bromure lui-même, pendant la préparation de celui-ci; il en résulte que le bromure contenait une petite quantité de bromures alcalins et d'oxybromure dont la première seule a pu être évaluée.

Pour éviter la formation de ces impuretés, j'ai opéré dans un appareil en silice qui m'a permis de préparer UBr<sup>4</sup> en chauffant un mélange de UO<sup>2</sup> et de charbon de sucre dans la vapeur de brome, de purifier ce composé par sublimation, soit dans la vapeur de brome, soit dans l'azote; de le fondre dans un petit tube de silice et, enfin, d'enfermer celui-ci dans un pèse-tube, toutes ces opérations étant effectuées sans que l'appareil fût ouvert à l'air extérieur.

L'oxyde d'uranium employé provenait de deux préparations différentes. Dans la première, du nitrate d'uranyle déjà très pur, de Joachimsthal, a été transformé successivement en uranate d'ammoniaque, puis en chlorure d'uranyle; celui-ci a été traité par l'hydrogène sulfuré et par le carbonate d'ammoniaque. Le sulfure d'uranium,

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 22 juin 1914.

<sup>(2)</sup> O. HÖNIGSCHMID, Monatshefte f. Chemie, t. XXXIII, 1912, p. 253.

précipité par le sulfure d'ammonium, après lavages, a été transformé en nitrate, puis en oxalate. L'oxalate a donné, par calcination, de l'oxyde qui a été lavé à l'acide chlorhydrique étendu, puis redissous dans l'acide nitrique. Le nitrate, soumis à plusieurs cristallisations et essoré dans des vases en platine, a été transformé en nitrate dihydraté, dans le vide, suivant les indications de P. Lebeau; le dihydrate a été repris par l'éther et la solution éthérée traitée par l'eau; enfin, après plusieurs nouvelles cristallisations du nitrate, on a repréparé de l'oxalate, puis de l'oxyde, par calcination du précédent.

Dans la seconde préparation, de l'oxalate uranopotassique déjà fractionné a été transformé en oxalate uraneux; celui-ci, redissous dans l'oxalate d'ammonium, puis reprécipité par l'acide nitrique, a été traité par l'eau oxygénée en solution nitrique. Le nitrate d'uranyle obtenu a subi ensuite les mêmes purifications que la première préparation.

Dans une première série d'expériences, le bromure d'uranium sublimé a été distillé, fondu et solidifié dans la vapeur de brome; on a observé un léger rochage dû à un dégagement de vapeur de brome dissoute, lors de la solidification. L'analyse du bromure a été faite suivant la méthode bien connue de Richards. Huit analyses, portant sur des quantités de bromure variant de 5<sup>g</sup>, 13497 à 3<sup>g</sup>, 28480 et provenant des deux préparations d'oxyde, ont donné, par le rapport de UBr<sup>4</sup> à AgBr, pour le poids atomique de U, des nombres compris entre 238, 06 et 238, 10 dont la moyenne est de 238, 08. Le rapport de UBr<sup>4</sup> à Ag, déterminé directement, a donné des nombres compris entre 238, 07 et 238, 12 dont la moyenne est 238, 09.

Dans une deuxième série d'expériences, le bromure sublimé a été distillé, fondu et solidifié dans un courant d'azote : on a observé la formation d'une petite quantité de tribromure non volatil qui reste comme résidu dans la sublimation du tétrabromure. Quatorze analyses, où le poids de bromure a varié de 2<sup>g</sup>, 82823 à 5<sup>g</sup>, 33502 ont donné, par le rapport de UBr<sup>4</sup> à AgBr, pour le poids atomique de U, des nombres compris entre 238, 15 et 238, 21 dont la moyenne est 238, 18. La détermination directe du rapport de UBr<sup>4</sup> à Ag a donné des nombres compris entre 238, 15 et 238, 18 dont la moyenne est 238, 17.

La première série d'expériences, où le brome peut être en excès, donne une limite inférieure du poids atomique de l'uranium. La deuxième série, où les conditions sont inverses, porte sur un bromure très pur et la moyenne des résultats qu'elle a donnés, soit 238,175, représente certainement la valeur la plus vraisemblable actuellement pour le poids atomique de l'uranium.

CRISTALLOGRAPHIE. — Sur la déshydratation du gypse. Note de M. C. GAUDEFROY, présentée par M. Wallerant.

On sait que le gypse chauffé au-dessus de 100° perd rapidement son eau de cristallisation. M. Le Chatelier a montré que la déshydratation se fait en deux temps: 1° départ de 1<sup>mol</sup>, 5 d'eau et formation de l'hémihydrate SO¹Ca, 0,5H²O; 2° formation de l'anhydre soluble (¹). Le corps ainsi nommé est différent de l'anhydrite naturelle qui est beaucoup moins soluble, et, comme je le montrerai, notablement plus dense.

La transformation de l'hémihydrate en anhydre soluble est réversible. J'ai constaté, en effet, que ce dernier corps reprend o<sup>mol</sup>, 5 d'eau aux environs de 110° lorsqu'on rend l'air de l'étuve très humide en y faisant bouillir de l'eau. La réhydratation se fait en quelques minutes, et le retour à l'anhydre est aussi rapide.

Première conséquence de cette observation : l'hémihydrate qui est instable en présence de l'anhydrite (2) est donc stable en présence de l'anhydre soluble.

Autre remarque: la température à laquelle se produit l'anhydre soluble dépend de l'état hygrométrique de l'étuve. Il n'est donc pas étonnant que les chiffres donnés par divers expérimentateurs varient énormément. On a pu chauffer du gypse pendant plusieurs heures à 150° et n'obtenir que l'hémihydrate parce que l'étuve était remplie de la vapeur d'eau dégagée dans la première transformation; et, par contre, on peut obtenir l'anhydre à 110° en quelques minutes en étalant le gypse sous une faible épaisseur.

Contrairement à une opinion admise, l'absorption de vapeur d'eau par l'anhydre soluble et même par l'hémihydrate peut se faire dans l'air libre à la température ordinaire. Par exemple le plâtre, qui a été cuit en peu de temps à une température inférieure à 150°, reprend à l'air de ½mol à ½mol d'eau. Le plâtre industriel aussi contient plus d'eau que n'en réclamerait la formule SO'Ga, 0,5H2O. Lorsque la réhydratation est faite sous une cloche humide, le plâtre reprend presque entièrement en quelques jours les 2mol d'eau perdues. A la fin, la réaction devient très lente, ce qui peut être attribué à la formation d'une petite quantité d'anhydrite.

<sup>(1)</sup> Le Chatelier, Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques, 1887.

<sup>(2)</sup> Sur la métastabilité de l'hémihydrate, cf.: J.-H. Van't Hoff, Untesuchungen u. d. Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen. Leipzig, 1912, p. 171.

Les densités de l'anhydrite (d = 2,45) et de l'hémihydrate (d = 2,63), que j'ai prises sur ces corps à l'état de poussière méritent d'être comparées avec les densités des autres formes du sulfate de chaux.

		Densité.	Vol. moléculaire.
SO4Ca, 2H2O	Gypse	2,32	74
$SO^4Ca, \frac{1}{2}H^2O$	Hémihydrate métastable	$_2,63$	55
SO <sup>4</sup> Ca	Anhydre soluble	2,45	55
»	Anhydrite	2,96	46

On notera cette rencontre inattendue: l'anhydre soluble est moins dense que l'hémihydrate. Il se trouve de plus que leurs volumes moléculaires sont très voisins, en sorte que la transformation de l'un en l'autre se fait sans contraction ou sans dilatation notable.

Les figures qui se forment sur le gypse par la déshydratation permettent de savoir si l'anhydre soluble se forme directement à partir du gypse. Elles sont de deux sortes très différentes d'aspect : les rosaces et les aiguilles (Cf. Weiss, Sohncke, Lacroix) ('). Aussi M. Groth (2) s'est-il demandé si les unes ne sont pas constituées par l'hémihydrate et les autres par l'anhydre. Il me semble cependant que ces deux sortes de figures ne diffèrent qu'en apparence, et sont toutes deux constituées originairement par de l'hémihydrate.

Pour les aiguilles, il n'y a pas de difficulté. Elles naissent entre 100° et 150° dans la masse des cristaux de gypse, c'est-à-dire dans un milieu d'où l'humidité ne se dégage que difficilement. L'anhydre ne peut se former dans ces conditions.

Je dois même à M. Tronquoy un renseignement décisif: on peut obtenir ces aiguilles sur du gypse placé dans l'eau bouillante. Il n'y a donc pas de doute, les aiguilles sont formées par de l'hémihydrate.

Quant aux rosaces, on les obtient à l'air sec. Cette circonstance est moins défavorable à la formation de l'anhydre. Néanmoins, on peut produire de nombreuses formes intermédiaires entre les rosaces et les aiguilles. Par exemple, en milieu très humide, on obtient des figures très allongées, mais encore distribuées en secteurs dont les éléments ressemblent à ceux des rosaces et leur correspondent. On trouve de ces figures allongées dans la

<sup>(1)</sup> Weiss, Zeits. d. deutschen geologischen Gesellschaft, t. XXIX, 1877, p. 210.

— Sohncke, Zeitschr. f. Kryst., t. XXX, 1899, p. 1. — A. Lacroix, Comptes rendus, t. 126, 1898, p. 360 et 553.

<sup>(2)</sup> P. GROTH, Chemische Krystallographie, 2e partie, p. 381 et 397.

masse des cristaux à côté des aiguilles. Enfin, beaucoup d'aiguilles sont entourées d'une gaine de fibres disposées comme celles des figures allongées.

L'anhydre soluble ne se formerait donc que par l'intermédiaire de l'hémihydrate.

PHYSIOLOGIE. — Du rôle des glandes surrénales dans l'action des substances vaso-constrictives. Les substances vaso-constrictives indirectes. Note de M. E. Gley.

Il y a des réactions vaso-motrices dépendant de l'excitation des nerfs splanchniques qui ne sont point des réactions purement nerveuses, mais qui se produisent en partie grâce à un mécanisme humoral, par la mise en jeu de la sécrétion des glandes surrénales (¹). De même, il est des actions vaso-motrices d'origine toxique qui ne sont pas dues, contrairement à ce qu'on admet, à l'influence directe des substances toxiques sur les appareils vaso-moteurs, mais qui paraissent causées par une décharge d'adrénaline dans le sang, décharge immédiatement consécutive à l'excitation que déterminent ces substances sur les glandes surrénales.

J'ai fait actuellement cette démonstration pour deux poisons cardio-vasculaires très énergiques, l'anagyrine et la nicotine, que j'ai d'abord choisis parce qu'il a été prouvé qu'ils conservent, l'un et l'autre, toute leur puissance après qu'on a détruit complètement le système nerveux bulbo-médullaire, c'est-à-dire tous les centres vaso-moteurs, par le procédé que j'ai fait connaître en 1889 (²); dès cette époque, j'avais déjà constaté le même fait pour la strophantine. On ne pouvait alors attribuer la persistance de l'effet vaso-constricteur, caractéristique de l'action de ces substances, qu'à une action directe de celles-ci sur les centres ganglionnaires périphériques ou sur les fibres lisses elles-mêmes des vaisseaux ou sur ces deux appareils à la fois (³).

<sup>(1)</sup> Voir E. GLEY et Alf. QUINQUAUD, Influence de la sécrétion surrénale sur les actions vaso-motrices dépendant du splanchnique (Comptes rendus, 1. 157, 1913, p. 66).

<sup>(2)</sup> E. GLEY, Procédé de destruction complète de la moelle chez les Mammifères. Application à l'étude analytique des actions vaso-motrices (Comptes rendus de la Soc. de Biol., t. XLI, 16 février 1889, p. 110-113). — Pour l'anagyrine, la preuve a été donnée par Gley (1892) et pour la nicotine par Wertheimer (1891).

<sup>(3)</sup> Voir E. Gley, Recherches sur les actions vaso-motrices de provenance périphérique (Arch. de Physiol., 3º série, t. IV, 1894, p. 702-716).

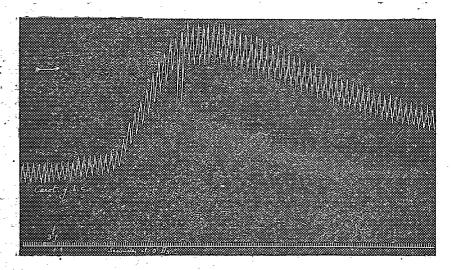


Fig. 1. — Action de l'anagyrine après destruction complète du bulbe et de la moclle.

Chien bâtardé, 3 ans, 10<sup>ks</sup>, chloralosé à 1<sup>k</sup>30<sup>m</sup>. — Section des deux pneumogastriques à 2<sup>k</sup>30<sup>m</sup>.

Section du bulbe et respiration artificielle à 2<sup>k</sup>35<sup>m</sup>. Démoellation de 2<sup>k</sup>35<sup>m</sup> à 2<sup>k</sup>50<sup>m</sup>.

Injection intraveineuse de 300<sup>cm²</sup> de liquide de Ringer-Locke à 2<sup>k</sup>51<sup>m</sup>.

Pression dans le bout central de l'artère carotide gauche (Carot. g. b. c.). A 3<sup>5</sup>5<sup>m</sup>, de + en +, injection de 65,001 de chlorhydrate d'anagyrine. — La ligne des secondes indique le zero de la pression. — Tracé réduit d'un tiers ainsi que les suivants.

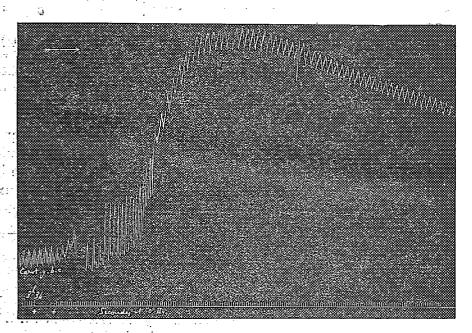


Fig. 3. — Action de la nicotine après destruction complète du bulbe et de la moelle. Chien fox hâtardé, 2 ans, 9<sup>ks</sup>, chloralosé à 1<sup>h</sup>15<sup>m</sup>. — Section des deux pneumogastriques et du bulbe, respiration artificielle. Démoellation. Fin des opérations à 2<sup>h</sup>55<sup>m</sup>. Au cours de celles-ci et quand elles sont terminées, il a été injecté 500c<sup>m2</sup> de liquide de Ringer-Locke. Pression dans le bout central de l'artère carotide gauche (Carot. g. b. c.). A 3<sup>h</sup>34<sup>m</sup>, en ++, injection de 0<sup>s</sup>,010 de nicotine.

Les expériences nouvelles que je vais relater modifient absolument nos idées à ce sujet. Ces expériences ont été réalisées sur le chien anesthésié. Après section du bulbe, la respiration artificielle étant établie, et destruction de la moelle, on injecte la dose forte d'anagyrine ou de nicotine nécessaire pour que la pression s'élève de 10<sup>cm</sup> ou 20<sup>cm</sup> de mercure (voir fg. 1 et 3); on enlève alors les deux surrénales et, quelques minutes après, on fait une seconde injection de la même dose; l'opération a presque

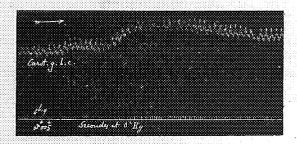


Fig. 2. — Action de l'anagyrine après démoellation, suivie de l'extirpation des deux surrénales. Suite de la figure 1. En ++, à 4<sup>h</sup>9<sup>m</sup>, injection de 0<sup>5</sup>005 de chlorhydrate d'anagyrine. La surrénalectomie a été faite 14 minutes avant, de 3<sup>h</sup>25<sup>m</sup> à 3<sup>h</sup>55<sup>m</sup>. Une injection de 0<sup>5</sup>,001 pratiquée à 4<sup>h</sup>, n'a produit qu'un effet insignifiant (une élévation de pression de 8<sup>mm</sup>).

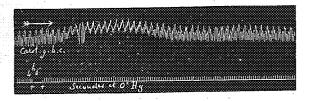


Fig. 4. — Action de la nicotine après démocllation, suivie d'extirpation des deux surrénales. Suite de la figure 3. En ++, à 4<sup>h</sup>6<sup>m</sup>, injection de 0<sup>s</sup>, 010 de nicotine : un des effets de la nicotine, l'accélération des battements du cœur, se produit encore, mais l'action sur la pression artérielle est insignifiante.

complètement supprimé (fig. 2 et 4) l'effet vaso-constricteur si caractéristique (1). La légère action qu'on peut encore constater, plus marquée dans le cas de l'anagy-rine (fig. 2), doit être attribuée à l'excitation des appareils ganglionnaires périphériques ou des fibres musculaires lisses; mais combien faible est cette action directe par rapport à celle qui dépend de la sécrétion d'adrénaline!

La question est maintenant de savoir si cette donnée nouvelle s'applique à d'autres substances; des recherches se poursuivent sur ce point dans mon laboratoire. De l'extension plus ou moins grande de cette donnée il résultera qu'il y a lieu de répartir les poisons cardio-vasculaires en deux classes principales d'après leur mode d'action : ceux qui agissent directe-

<sup>(1)</sup> Dans une autre série d'expériences, en cours d'exécution avec mon collaborateur Quinquaud, nous déterminons la valeur physiologique du sang veineux surrénal, qui contient le produit de sécrétion des glandes surrénales, comparativement avant et après l'injection de ces substances vaso-constrictives. Déjà W.-B. Cannon, J.-C. Aub et C.-A.-L. Binger (J. of Pharmacol. and exper. Therapeutics, t. III, 1912, p. 379-385) ont vu qu'à la suite d'une injection de nicotine le sang veineux cave contient plus d'adrénaline; le fait était démontré par l'action inhibitrice de ce sang sur les contractions d'un segment d'intestin.

ment sur l'appareil neuro-musculaire des vaisseaux et ceux qui agissent indirectement en provoquant une sécrétion d'adrénaline.

D'ores et déjà nous connaissons deux substances appartenant à cette seconde classe. Et ainsi se découvre un ordre de faits nouveaux dans le mécanisme des actions vaso-motrices d'origine toxique et médicamenteuse, en même temps que s'accroît encore par là l'importance fonctionnelle, déjà si grande, des glandes surrénales.

ANATOMIE COMPARÉE. — Sur une erreur d'interprétation assez fréquente en anatomie comparative. Note de M. J. Chaine, présentée par M. Edmond Perrier.

Des recherches obtenues en comparant les unes aux autres les différentes dispositions présentées par un même organe chez diverses espèces animales, on déduit généralement des considérations sur le développement phylogénique de cet organe. Une des conséquences de cette manière de faire est que, fréquemment, on considère l'état présenté par un être inférieur comme un des stades par lequel est passée la disposition actuellement réalisée chez un autre sujet plus haut placé que lui dans l'échelle zoologique (¹).

Pour mieux fixer les idées, supposons un organe quelconque, examiné dans une série d'animaux aussi complète que possible, nous aurons les divers états

$$a, b, c, d. \ldots x$$

correspondant aux animaux

en allant, par exemple, du haut en bas de l'échelle animale, et supposons aussi que l'étude en cours amène à conclure pour a. D'autre part, le développement ontogénique du même organe a, examiné dans l'espèce A, montre que cet organe passe successivement par divers états qui rappellent

<sup>(1)</sup> Des auteurs, il est vrai, se sont déjà élevés contre une telle interprétation; aussi, si je reprends la question, c'est pour continuer le combat contre cette tendance, qui persiste encore aujourd'hui, et pour ajouter certains arguments à ceux déjà fournis.

lci, j'expose les faits d'une façon certainement un peu trop dogmatique; vu la place dont je dispose, il m'est difficile d'agir autrement. Du reste, j'écris sur ce sujet un Mémoire plus détaillé qui paraîtra prochainement.

des dispositions présentées à l'état adulte par d'autres espèces, B, D, L, M, par exemple, mais sans leurêtre exactement superposables; soient  $\beta$ ,  $\delta$ ,  $\lambda$ ,  $\mu$  ces stades embryonnaires correspondant aux états adultes b, d, l, m. De l'ensemble de ces faits on conclut au développement phylogénique de a: on considère m comme la disposition initiale et l, d, b comme des étapes successives par lesquelles est passé m lors des transformations qui l'ont conduit à l'état a.

Il y a là une grave erreur. Pour que m, l, d, b soient des stades par lesquels puisse être passé a, il faudrait que A ait successivement revêtu les formes M, L, D, B. Or cela est absolument impossible, puisque M, L, D, B sont tous des êtres vivant à la même époque que A et que les ancêtres phylogéniques de ce dernier se sont forcément échelonnés dans le temps.

Pour mieux préciser, envisageons une forme Y, plus ancienne que X, n'existant plus aujourd'hui et d'où X dérive. Dans la suite des temps, Y, a donné naissance à de nouveaux types qui, eux-mêmes, ont été l'origine de différentes séries; par suite de ces transformations, qui n'ont pas été simultanées, se sont constituées des espèces qui, en définitive, ont toutes Y, pour ancêtre. Bien entendu ces formes ne sont pas en série linéaire. Soient

$$X_1$$
.....  $D_i$ ,  $C_i$ ,  $B_i$ ,  $A_i$ .

Il est à remarquer que X<sub>1</sub>, ..., D<sub>1</sub>, C<sub>1</sub>, B<sub>1</sub>, A<sub>1</sub> sont les formes originelles et que les êtres qui en sont dérivés ne leur sont plus entièrement semblables. Depuis cette époque, en effet, le temps a fait son œuvre et l'évolution a toujours laissé son empreinte, légère quelquefois, il est vrai, mais suffisamment cependant, pour que certaines différences soient acquises. Chaque type X<sub>1</sub>, ..., D<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>, B<sub>1</sub>, A<sub>4</sub> a donc varié et, par suite; pour chacun d'eux, s'est instituée une lignée de variations, plus ou moins longue suivant les cas, allant de la forme initiale à celle qui existe maintenant; soient X<sub>4</sub>X<sub>5</sub>, ..., C<sub>4</sub>C<sub>5</sub>, B<sub>4</sub>B<sub>5</sub>, A<sub>4</sub>A ces diverses petites séries.

Il en résulte qu'aujourd'hui ce ne sont plus les formes  $X_1, \ldots, C_1, B_1, A_1$  que nous avons sous les yeux, mais bien  $X, \ldots, C, B, A$  qui en dérivent. Mais alors, en reprenant l'exemple de ci-dessus, M, L, D, B ne peuvent pas être les ancêtres de A, puisque c'est  $M_1$  qui a donné  $L_1, L_1$  qui a fourni  $D_1, \ldots, B_1$  qui a engendré  $A_1$ , et qu'il y a eu les divers déplacements  $M_1M_1, \ldots, B_1B_1, A_1A_1$ ; autrement dit, il n'y a pas de ligne directe entre M et A. Si donc, de  $A_1$  à  $M_1$ , il y a l'ascendance de fils à père, aïeul, bisaïeul, etc., entre A et M, il n'y a plus qu'une parenté collatérale; A, B, ..., M sont simplement cousins.

Mais les organes de  $X_1, \ldots, C_1, B_1, A_1$  ont varié en même temps que ces formes et comme elles; à la série  $x_1, \ldots, c_1, b_1, a_1$  s'est donc substituée la série  $x, \ldots, c, b, a$ , par suite de la formation des différentes lignées  $x_1x, \ldots, c_1c, b_1b, a_1a$ . Si donc, il n'y a que parenté collatérale entre M, L, D, B, A, il en sera évidemment de même entre les organes m, l, d, b, a de ces êtres. Par suite, a ne sera jamais passé par les états b, d, l, m, pas plus que A est passé par les formes B, D, L, M; il pourra tout au plus y avoir un certain air de famille entre ces divers organes comme il y en a un entre les animaux qui les portent. b, d, l, m ne sont donc que des copies plus ou moins approchées des stades par lesquels est passé a.

ZOOLOGIE. — Sur un cas d'hermaphrodisme d'un Scyllium stellare L. Note de MM. A. VAYSSIÈRE et G. QUINTARET, présentée par M. Edmond Perrier.

Les cas d'hermaphrodisme dans le groupe des Sélaciens sont excessivement rares, aussi avons-nous pensé qu'il y aurait quelque intérêt à étudier celui que nous avons constaté au mois de mars dernier chez une roussette, Scyllium stellare L., capturée dans le golfe de Marseille.

Voici le résumé de cette étude qui va être publiée dans un autre Recueil. Cet animal, qui avait 32cm de longueur, offrait à l'extérieur une différence bien marquée dans la forme de ses nageoires abdominales; celle de gauche était celle d'une femelle normale, celle de droite plus développée possédait un ptérygopode.

A l'intérieur du corps, la différenciation sexuelle était aussi nette.

Sur la ligne médiane, un peu en arrière de la cavité péricardique, se trouvait un ovaire d'un développement moyen, mais offrant, soudé à son extrémité libre, un testicule bien conformé flottant dans l'abdomen.

En avant de l'insertion de l'ovaire, se trouvait le pavillon unique des deux oviductes; ceux-ci qui présentaient une taille normale étaient disposés sur les côtés de la masse viscérale, un peu dorsalement. La glande coquillière de l'oviducte de droite avait la forme ordinaire, mais celle de l'oviducte de gauche était trois fois plus longue, d'un moindre diamètre et un peu diffuse.

Inférieurement, les deux oviductes se réunissaient l'un à l'autre et leur orifice était placé en arrière de l'anus.

L'appareil mâle n'était développé que du côté droit; le testicule soudé à C. R., 1914, 1° Semestre. (T. 158, N° 26.)

l'extrémité de l'ovaire doit être considéré comme représentant celui de droite, car le fin canalicule efférent qui en sort, après avoir traversé la masse de la glande femelle, vient aboutir à l'épididyme volumineux qu'on trouve de ce côté. Cette partie de l'appareil offre la même structure que si l'on avait affaire à un individu mâle normal; le canal déférent, après avoir décrit un très grand nombre de circonvolutions et avoir augmenté progressivement de diamètre, devient moins sinueux et finalement rectiligne. Il a alors une largeur considérable et va se terminer en cæcum, au niveau de l'orifice anal.

Sur toute la longueur de cette dernière partie très renssée du canal désérent, côté ventral, adhère la poche séminale qui vient s'ouvrir insérieurement au sommet d'une sorte papille; c'est à l'extrémité postérieure de cette poche que vient s'ouvrir la portion très étroite et très courte de l'extrémité du canal désérent, mettant ainsi ce dernier en rapport avec l'extérieur.

Enfin, sur le côté interne de la portion renflée de ce même conduit génital mâle de notre animal, parallèlement à la poche séminale, on a l'uretère, retenu au conduit par des replis mésentériques. Cet uretère de droite, au lieu d'aller déboucher dans la partie inférieure de la poche séminale, comme cela a toujours lieu chez les mâles, va se joindre à l'uretère de gauche pour former un court canal commun qui s'ouvre dans le cloaque, au sommet d'une papille, en arrière de l'orifice génital femelle.

En résumé, notre animal, au point de vue femelle, y compris tout l'appareil néphridien, présentait intérieurement les dispositions d'un individu normal appartenant à ce sexe; il avait en sus, du côté droit seulement, un organe génital mâle complet, mais n'ayant aucune relation avec le système urinaire.

ZOOLOGIE. — Sur les Siboglinidae, type nouveau d'Invertébrés recueilli par l'expédition du Siboga. Note de M. MAURICE CAULLERY, présentée par M. E.-L. Bouvier.

En étudiant les Polychètes sédentaires du Siboga, j'ai rencontré un type de Vers (1) qui ne rentre dans aucun des groupes connus. Malheureusement

<sup>(1)</sup> Ce terme n'a pas de sens taxonomique précis et fait allusion seulement à la forme générale de l'animal.

l'état des matériaux ne m'a permis que des constatations incomplètes et

d'interprétation difficile.

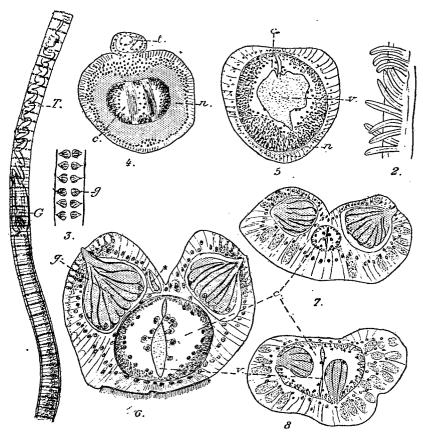
L'animal habite un tube jaunâtre, filiforme (longueur : jusqu'à 100<sup>mm</sup> à 120<sup>mm</sup>; diamètre : 0<sup>mm</sup>, 12 à 0<sup>mm</sup>, 30) transparent, portant une annulation serrée, régulière (qui rappelle celle des *Rhabdopleura*) et, en outre, dans la portion occupée par le Ver, des bandes transversales jaunes équidistantes. J'avais diagnostiqué, tout d'abord, ces tubes comme ceux d'un Chétoptérien (cf. *Telepsavus*, *Phyllochaetopterus*). Il s'agit en réalité d'un type tout à fait spécial auquel je donnerai le nom générique de *Siboglinum* (¹). L'animal atteint plusieurs centimètres de longueur, mais aucun exemplaire n'a pu être étudié entier, tous ayant plus ou moins macéré; sur quatre ou cinq seulement, j'ai pu pratiquer un examen suffisant (*in toto* et sur coupes) de la partie (un tiers ou un quart environ) que je regarde comme antérieure.

- 1. On distingue (fig. 1) un très long tentacule impair T replié sur lui-même en festons irréguliers ou en hélice et portant, suivant une de ses génératrices, une frange de longues barbules latérales (fig. 2); à son intérieur, courent deux vaisseaux longitudinaux.
- 2. Il s'insère dorsalement (?), non loin de l'extrémité antérieure d'une première région très musculeuse et rappelant le gland des Entéropneustes (G, fig. 1, coupes fig. 4-5). L'ectoderme y est serré, riche en cellules glandulaires, avec des variations de structure assez complexes; au-dessous se trouve une forte musculature longitudinale, et, intérieurement à celle-ci, une cavité centrale c, bordée de cellules qui forment peut-être un revêtement endothélial continu. La portion médiane est occupée par une cavité distincte v, remplie de fines granulations et limitée par une sorte de basale anhyste, à la face externe de laquelle on aperçoit des noyaux plus ou moins espacés, paraissant appartenir à un endothélium; la cavité v me paraît de nature vasculaire. Dans la partie antérieure du gland, la face profonde de l'ectoderme forme une courbe finement fibrillaire n, qui me paraît de nature nerveuse (cf. Échinodermes, Entéropneustes, etc.). Une

<sup>(1)</sup> De Siboga et l'avov, fil. — Ce nom, de formation un peu barbare, rappelle l'origine et l'aspect de l'animal, sans rien suggérer de ses affinités. Le Siboga a récolté ces tubes en assez grande abondance dans diverses stations (nos 48, 52, 208, 210 a, 212, 271, 295), toutes abyssales (462<sup>m</sup>-2060<sup>m</sup>; fonds de vase), des mers de l'archipel malais.

constriction très nette sépare le gland des régions suivantes; les muscles forment à ce niveau un plancher transversal.

3. En arrière, commence une longue région, caractérisée par de volumineuses glandes ectodermiques (g, fig. 3, 6-8), formant deux (et même



1. Siboglinum dans son tube, G. 21. — 2. Portion de tentacule avec les barbules, G. 200. — 3. Disposition des organes glandulaires g. G. 20. — 4-5. Coupes transversales dans le gland (la coupe 4 passe par l'insertion du tentacule t), G. 210. — 6-8. Trois coupes, à diverses hauteurs; \* cellules glandulaires annexes (?). — G: fig. 6, 300; fig. 7-8, 210.

quatre) rangées longitudinales et constituées par de grandes cellules retcnant fortement l'hémalun (assez mal conservées d'ailleurs). Ces glandes débouchent [latéralement au dehors et produisent sans doute les bandes jaunes signalées sur le tube; à partir d'un certain point, elles font saillie dans la cavité centrale c (fig. 8). L'ectoderme dessine dorsalement deux bourrelets épais (renfermant les glandes précédentes); ventralement, il est mince, fibrillaire et forme une bande ciliée, qui diminue progressivement de largeur et finalement disparaît; tout l'ectoderme est alors épais et sorme des festons très glandulaires autour des orifices des organes g (fig. 7-8).

On trouve, ici encore, une cavité centrale c, de section sensiblement circulaire, et dont le diamètre varie en sens inverse de l'épaisseur de l'ectoderme. Elle est bordée, comme dans le gland, par des couches musculaires (surtout des fibres longitudinales, mais moins puissantes) et par les mêmes cellules à allure endothéliale. Suivant l'axe, on trouve deux cavités superposées c, avec le même contenu granuleux et la même nature de paroi que dans le gland (fig. 6-8). — Chez deux exemplaires, d'ailleurs très mal conservés, j'ai trouvé, dans la cavité centrale, c, des ovules à divers stades de croissance.

La lacune la plus paradoxale dans ces constatations est l'absence de tube digestif et de bouche. Je ne puis reconnaître l'intestin dans les cavités v; je n'y ai vu, en effet, aucun orifice externe; de plus elles ne montrent, à l'intérieur de la basale signalée, aucune trace d'épithélium, sur des individus suffisamment bien conservés (cf. fig. 6) pour qu'il soit invraisemblable d'admettre que cet épithélium ait intégralement disparu post-mortem. L'absence de tout intestin serait absolument déconcertante; peut-être est-il localisé dans les portions postérieures du corps que je n'ai pu observer sur aucun exemplaire. En l'absence de toute donnée sur la seconde extrémité, on peut contester, il est vrai, que l'orientation adoptée soit correcte et que l'extrémité étudiée ici soit effectivement l'antérieure. Mais les difficultés d'interprétation (et d'attribution de l'animal à un groupe connu) ne seraient pas moindres si on la considérait comme postérieure.

Je ne me dissimule pas ce que les faits apportés ont d'incomplet et d'énigmatique. La description précèdente, que je ne puis étendre davantage ici, suffit à montrer que l'animal en question s'écarte de tous les types actuellement connus, il me paraît prématuré d'engager une discussion, dès à présent, sur ses affinités; j'y reviendrai lors d'une description plus détaillée qui sera donnée dans les Résultats de la Siboga-Expeditie.

BIOLOGIE GÉNÉRALE. — Recherches expérimentales sur la greffe de cornée. Note de MM. Bonneson et Lacoste, présentée par M. Dastre.

Au cours de trois années de recherches, nous avons réalisé chez le lapin trois sortes de kératoplasties : 1º Des kératoplasties autoplastiques :

Le lambeau de cornée prélevé sur l'un des yeux est transplanté sur une perte de substance de même dimension creusée sur l'autre œil.

- 2" Des kératoplasties hétéroplastiques :
- a. Hétéroplastie lapin-cobaye;
- b. Hétéroplastie lapin-poule.

L'évolution macroscopique de ces différentes greffes, étudiée depuis les premières heures jusqu'au sixième mois, permet de les confondre dans une même description: après une période variable (4 à 15 jours) d'œdème et d'opalescence, les greffons récupèrent progressivement une transparence complète. Au bout de six mois, il devient difficile de délimiter leur emplacement, tant la soudure est complète. Toutefois le pourcentage de ces cas favorables est plus élevé dans l'autoplastie que dans l'hétéroplastie (autoplastie, 70 pour 1000; hétéroplastie lapin-cobaye, 40 pour 1000; hétéroplastie lapin-poule, 25 pour 1000).

Les phénomènes histologiques qu'on observe sur les cornées en expérience, aux différents stades de l'évolution des transplants, méritent d'être étudiés séparément pour chacun de ces trois groupes.

1º Autoplastie. — Dès la vingt-quatrième heure, la plupart des cellules fixes du transplant sont frappées de mort (karyolise, piénose). Les débris en sont déblayés (raréfaction cellulaire). Vers le quatrième jour, apparaissent des cellules conjonctives jeunes, au niveau des angles de soudure : ce sont des fibroblastes qui, venus du portegreffe, envahissent le greffon. Ces cellules fusiformes et allongées se transforment progressivement; elles se renflent, s'étalent et reproduisent finalement la forme des cellules fixes normales disparues. Cette évolution dure trois mois. A partir de ce moment la structure du greffon est entièrement normale.

Le revêtement épithélial de la greffe se soude dès les premières heures à celui de l'hête. Il ne présente à aucun moment de signes de nécrose ou de desquamation et persiste indéfiniment, sans modification apparente.

2º Hétéroplastie lapin-cobaye. — L'évolution est identique, mais ici les caractères anatomiques précis qui différencient la cornée du lapin (épithélium et cellules fixes) de celle du cobaye, permettent de suivre pas à pas l'évolution de chacun de ces éléments; les cellules fixes du greffon-cobaye se nécrosent en masse et sont éliminées; des éléments fibroblastiques fusiformes les remplacent; mais leur évolution au sein de la greffe reproduit des cellules fixes du type lapin. Au bout de trois mois, la totalité du parenchyme du greffon-cobaye est repeuplée par des cellules fixes du porte-greffe lapin.

Seul le revêtement épithélial du cobaye, soudé dès la vingt-quatrième heure à celui du lapin, persiste indéfiniment avec ses caractères histologiques propres.

3º Hétéroplastie lapin-poule. — Les cellules du transplant meurent et ne sont pas remplacées. La raréfaction cellulaire persiste dans le greffon, car il ne se produit aucune prolifération fibroblastique envahissante. Le revêtement épithélial de la greffe se nécrose et s'exfolie, mais il est remplacé par un épithélium vivace du type lapin. Le greffon réduit à une carcasse conjonctive se résorbe progressivement.

Conclusions. — L'inclusion dans une cornée saine d'un fragment de cornée vivante ne réalise pas l'accolement pur et simple des deux tissus avec suivie du greffon. Il se produit au contraire une véritable assimilation du transplant dont les éléments conjonctifs nécrosés sont remplacés par un tissu de régénération venu du porte-greffe. Cette proposition se vérifie dans les transplantations auto-plastiques comme dans les hétéroplasties. Elle explique dans une certaine mesure les échecs cliniques de la kérato-plastie; la présence d'un tissu cuatriciel opaque autour du greffon devant nécessairement entraîner, par le mécanisme plus haut décrit, l'opacification secondaire du transplant.

A un point de vue plus général, nos expériences tendent à prouver :

- 1º Que seul le tissu épithélial est susceptible de conserver, au cours de la transplantation, sa vitalité et sa personnalité celluleuse;
- 2º Que cette propriété de suivie épithéliale n'est pas le propre des greffes autoplastiques, mais qu'elle s'étend aussi à certaines hétéroplasties.

A cet égard, il serait intéressant de vérisier si tous les épithéliums jouissent des propriétés du revêtement épithélial de la cornée et quelles seraient les espèces animales susceptibles de fournir aux tissus humains des éléments d'association histologiquement et fonctionnellement viables.

Enfin, les phénomènes de régénération cellulaire et d'assimilation des greffes s'observent-ils sur les autres tissus au même degré qu'au niveau de la cornée? Les conditions de la suivie des tissus sains transplantés dans un milieu pathologique n'ont pas encore été déterminées. Au point de vue biologique comme au point de vue pratique, cette question présente un très grand intérêt.

PHYSIOLOGIE. — Oscillations rythmiques de la tonicité des ventricules sur le cœur isolé de lapin. Note de MM. H. Busquet et M. Tiffeneau, présentée par M. Charles Richet.

G. Fano (1) a décrit le premier des oscillations rythmiques de la tonicité

<sup>(1)</sup> G. Fano, Sulle oscillazioni del tono auricolare del cuore (Lo Sperimentale, t. LVII, 1886, p. 501-594).

sur les oreillettes de la tortue. F. Bottazzi (¹) a retrouvé ce phénomène sur les oreillettes de la grenouille et du crapaud et l'a attribué à des contractions rythmiques du sarcoplasma (la fonction fondamentale relevant des fibrilles striées). On sait, d'ailleurs, que cette même activité sarcoplasmatique expliquerait diverses modalités de contraction des muscles squeletiques, telles que le dicrotisme de la secousse vératrinique, la contracture de Tiegel, le tétanos rythmique des muscles de la pince de l'écrevisse (Ch. Richet), etc. Le rôle attribué au sarcoplasma dans le fonctionnement des muscles de l'oreillette et du squelette impliquait la possibilité d'un rôle analogue dans le fonctionnement du ventricule, riche lui aussi en substance non différenciée. Au cours d'expériences multiples, se comptant par centaines, faites sur le cœur isolé de lapin, il nous a été donné d'observer sur les ventricules (²) des phénomènes susceptibles d'être assimilés ou comparés aux oscillations rythmiques de la tonicité des oreillettes.

Oscillation de la tonicité ventriculaire sans variation de l'amplitude des systoles. — Ce phénomène est identique à celui qu'a décrit Fano sur les oreillettes de la tortue, Si l'on réunit d'une part les pieds et d'autre part les sommets des systoles successives (représentant la fonction fondamentale dont l'amplitude ne varie pas), on obtient deux lignes parallèles qui, considérées dans la même oscillation de tonicité, ont leur concavité tournée vers le bas (²).

Chez la tortue, le phénomène décrit par Fano s'obtient dans des conditions bien définies et qu'il est facile de reproduire à volonté. Au contraire, les oscillations de la tonicité ventriculaire chez le lapin sont d'un déterminisme impossible à fixer. On les observe à titre de rare exception (1 fois sur 80 cœurs environ). Elles sont toujours très fugaces; le muscle ventriculaire décrit 1, 2, 3 oscillations toniques, puis reprend son rythme normal; parfois le phénomène se manifeste de nouveau sur le même cœur quelques minutes après sa première apparition.

Oscillations concomitantes de la tonicité et de l'amplitude ventriculaires. — Elles diffèrent des précédentes par la présence, dans la même oscillation, de variations concomitantes et en sens inverse de la tonicité et de l'amplitude des systoles, les contractions les plus amples étant celles dont le pied se trouve sur le niveau le plus bas et réciproquement. Si, dans une oscillation déterminée, nous partons de la systole la moins haute, nous voyons que les suivantes ont le sommet de plus en plus élevé et le pied de plus en plus bas; on arrive ainsi à un maximum d'amplitude coïn-

<sup>(1)</sup> F. Bottazzi, The oscillations of the auricular tonus in the batrachian heart with a theory of the fonction of sarcoplasma in muscular tissues (Journal of Physiology, t. XXI, 1897, p. 1-21).

<sup>(2)</sup> Les battements étaient inscrits par la méthode myographique.

<sup>(3)</sup> Des graphiques représentant les divers phénomènes décrits dans la présente Note seront publiés dans un autre Recueil.

cidant avec le minimum de tonicité à partir desquels les phénomènes s'inversent graduellement, la tonicité augmentant pendant que décroît l'amplitude.

Si, sur le graphique, on réunit d'une part les sommets et d'autre part les bases des systoles, les deux lignes obtenues, au lieu d'être parallèles comme dans le premier cas, divergent dans la période où la tonicité diminue et où l'amplitude augmente et convergent dans la phase inverse.

Ces oscillations combinées de la tonicité et de l'amplitude sont, comme celles du premier groupe, des hasards rares d'expérience. Mais, au lieu d'être fugaces comme celles de la catégorie précédente, elles se répètent d'une manière très régulière et véritablement rythmique pendant 5 à 15 minutes.

Résumé. — Les ventricules du cœur isolé de lapin présentent parfois des oscillations de tonicité analogues à celles que Fano a décrites sur les oreillettes de la tortue. Le muscle ventriculaire peut également être le siège d'un phénomène plus compliqué, rare dans son apparition, mais persistant dans sa durée, caractérisé par des oscillations rythmiques de la tonicité et de l'amplitude, l'une augmentant pendant que l'autre diminue. Le déterminisme expérimental de ces diverses oscillations est inconnu; il est néanmoins intéressant de signaler leur existence en tant que modalité, non décrite encore, du fonctionnement ventriculaire.

GÉOLOGIE. — Sur l'existence d'une florule carbonifère (westphalienne?) à Melesse (Ille-et-Vilaine). Note de M. T. Bézier.

Le 8 septembre 1890, j'avais l'honneur d'adresser à l'Académie une Note dans laquelle j'annonçais la découverte que j'avais faite en 1889, dans la nouvelle carrière de calcaire de Quenon, en Saint-Aubin-d'Aubigné (calcaire considéré jusqu'alors comme dévonien), d'une faune nettement carbonifère et synchronique du niveau de Visé.

Aujourd'hui, je puis faire connaître que les plantes fossiles plutôt pauvres et mal conservées que j'avais trouvées en 1912 dans les arkoses charbonneuses des environs du village de Couyet, à Melesse, à 2<sup>km</sup>, 500 ouest de Quenon, mais que des travaux récents viennent de montrer dans les grès psammitiques et les schistes au contact de ces arkoses, appartiennent à un horizon rapproché du premier, probablement au Westphalien. C'est du moins l'opinion de M. Édouard Bureau qui, après étude des fossiles que j'ai soumis à son examen, y a reconnu des portions de tiges de Calamites, des débris de Macrostachya Sch., des fragments d'Eremopteris Schimp., parmi lesquels : Sphenopteris artimisiæfolia Sternb., etc.; enfin, un

ensemble lui permettant de croire que ce que j'avais trouvé semblait se rapporter plutôt au Westphalien qu'à tout autre sous-étage carboniférien.

Cette découverte, qui complète celle de 1889, présente l'intérêt particulier de révéler pour la première fois (à ma connaissance du moins) l'existence d'une florule carbonifère dans le département d'Ille-et-Vilaine, en attendant que de nouveaux documents permettent au savant et obligeant professeur du Muséum de fixer indubitablement le niveau auquel ce gîte doit être rapporté.

GÉOLOGIE. — Sur quelques renseignements nouveaux relatifs à la géologie et la pétrographie du Congo. Note de M. R. Tronquox, présentée par M. Fr. Wallerant.

La constitution géologique de notre colonie du Congo qui nous a été révélée par le travail de Barrat, les missions A. Fourneau, Clozel, capitaines Jobit, A. Chevallier, H. Courtet, capitaine Cambier, colonel Moll, capitaine Cotte, colonel Lenfant, G. Bruel, capitaine Périquet, et les explorations et communications de M. H. Arsandaux, n'est pas encore entièrement connue. Non seulement nos connaissances actuelles sont limitées aux observations qu'on a pu faire sur des échantillons jalonnant des itinéraires nombreux mais effectués (sauf ceux de M. Arsandaux) dans un autre but que celui de l'étude du sol, et par conséquent incomplètes et sans aucune précision relativement aux contours des divers terrains ou massifs signalés, mais encore, il est certaines régions sur lesquels aucun renseignement n'a été recueilli.

M. H. Arsandaux qui, à la suite de plusieurs voyages, s'est tout particulièrement occupé de la question, a montré quelle était, au Congo, l'importance des formations granitiques, et a reconnu que bien des roches, décrites comme terrain sédimentaire métamorphique, n'étaient en réalité que des modifications du granite dont les variétés broyées sont extrêmement répandues.

Il signalaient, en 1913, trois régions principales à l'attention des explorateurs:

- 1º Toute la partie orientale de l'Oubangui-Chari-Tchad;
- 2º La portion médiane du territoire situé entre le Chari et le Logone;
- 3° La partie périphérique à l'ouest au sud et au sud-est du massif granitique de la boucle de l'Ogooué.

Des documents nouveaux, recueillis par M. le lieutenant Guillemet de la mission de délimitation Congo-Cameroun (1913) ainsi que ceux que m'a communiqués M. A. Mercier, me permettent de donner quelques précisions relativement aux deux dernières des trois régions ci-dessus signalées.

Le lieutenant Guillemet a parcouru la région en grande partie inexplorée située entre Goré et l'Oubangui et a visité une partie des bassins de la Penndé, affluent de droite du Logone, et de la Nana Barga, affluent du Bahr Sara-Ouahm qui se jette lui-même dans le Chari. Tout le pays situé aux environs du méridien de Goré entre les parallèles 6 et 8 est granitique.

Au nord et à l'est de Goré, on rencontre des grès, mais le pays est en grande partie couvert par la latérite.

Quant à la région qui sépare le Chari du Logone au nord du 9° parallèle, elle est recouverte de formations alluvionnaires, et envahie par les eaux pendant une grande partie de l'année.

L'extension du granite (sud de Goré) ne peut surprendre, puisque cette région est comprise entre deux très importants massifs granitiques : celui du Yadé, à l'Ouest, et celui qui s'étend aux environs de Fort-Crampel et Fort-Sibut, à l'Est.

La plupart des échantillons recueillis sont des granites généralement de couleur claire, souvent riches en fer titané et en sphène; leur caractéristique chimique est leur pauvreté en magnésie. Les variétés écrasées et les filons subordonnés de gabbro et diabase paraissent beaucoup moins fréquents qu'entre l'Abanga et l'Ivindo (massif nord de l'Ogooué); par contre, les échantillons à grain fin, à structures granulitique et aplitique, sont nombreux, paraissant indiquer la bordure d'un massif.

Au nord de Goré, le lieutenant Guillemet a recueilli un véritable microgranite à pâte très fine et dont les phénocristaux atteignent 1°<sup>tm</sup> de longueur. Cette roche, par elle-même banale, mais d'un type qu'on n'a pas, à ma connaissance, rencontré jusqu'ici au Congo, permet de croire qu'on est là en bordure du massif du Yadé, dont la partie centrale s'élève jusqu'à une altitude de 1400<sup>m</sup>. La profonde dépression qui sépare ce massif de celui de l'Est et dans laquelle coule le Bahr-Sara serait originelle et non due à un décrochement ou à un effondrement postérieur à leur formation, et ils posséderaient, l'un par rapport à l'autre (bien que peut-être réunis en profondeur), une individualité plus grande que celle des massifs nord et sud de l'Ogooué.

Quant aux renseignements recueillis par MM. les lieutenants Karcher (de la Sangha à l'Ivindo), Berraud (de l'Ivindo aux monts de Cristal) et

Schnebelin (du Congo à la Lobaye, entre la Sangha et l'Oubangui), tous faisant partie de la récente mission de M. l'administrateur Periquet, ils ne font dans leur ensemble que confirmer les résultats précédemment acquis.

M. Mercier, au cours d'une tournée géologique effectuée en 1913, a recueilli des échantillons qui permettent de préciser la bordure sud-est du grand massif granitique de la boucle de l'Ogooué (toute la bordure sud-ouest restant inconnue), ainsi que les limites relatives des grès (Brazza-ville) et des calcaires (Mindouli). Le granite vient jusqu'à 25km nord de Sibiti et 35km ouest de Pengala. La région de Sibiti est, comme celle de Pengala, constituée par des grès; les calcaires (¹), qui ne paraissent pas s'étendre au Nord, n'ont été rencontrés qu'à mi-chemin, entre Sibiti et Midouli. Les grès sont en grande partie blancs et grossiers, comparables à ceux qui couvrent presque entièrement le moyen Congo; les grès rouges ne se trouvent que sous les grès blancs et ne sont visibles qu'à la faveur de coupures naturelles; c'est tout à fait, d'ailleurs, ce qui se passe dans les environs de Brazzaville, où les grès rouges, moins abondants qu'on ne le croit généralement, ne se rencontrent que dans le fond des vallées.

Enfin, bien que la roche n'ait pas été rencontrée en place, il n'est pas sans intérêt de signaler l'existence au nord de Bikié (nord de la ligne Sibiti-Pengala) de blocs volumineux d'une labradorite holocristalline à un seul temps de cristallisation qui, au dire des indigènes, se rencontreraient dans le lit des rivières qui descendent du Nord. Il serait intéressant de vérifier et préciser ce gisement, mais il est possible que, en réalité, ce soit là simplement un type spécial de diabase en filon mince et subordonné au granite.

GÉOLOGIE. — Les terrains paléozoïques et le Trias dans la région de Hoa-Binh et de Cho-Bo (Tonkin). Note de M. Jacques Deprat, présentée par M. H. Douvillé.

I. Les terrains paléozoïques offrent, d'après mes dernières recherches, un très important développement dans la basse Rivière Noire, sur la feuille de Son-Tây. J'ai pu, par des coupes nombreuses, vérifier qu'on retrouve là les séries que j'ai décrites plus au Nord-Ouest sur la feuille de Van-Yên. Ces terrains, qui forment entièrement la région montagneuse située dans la

<sup>(1)</sup> Un lambeau calcaire subsiste dans les environs immédiats de Pengala.

boucle de la Rivière Noire, sont charriés en bloc sur le Secondaire, ainsi que je l'ai indiqué récemment.

Je résumerai la succession stratigraphique d'après les diverses coupes relevées:

La base de l'Ordovicien est formée de cornéennes et de micaschistes dans la région de Tu-Ly. Comme du côté de Van-Yên, on observe ensuite des schistes noirs ardoisiers, des quartzites clairs sans fossiles que suit l'horizon des schistes marneux bariolés à Strophomena expansa, Streptorh. sarmentosus et Orthis budleighensis. J'ai trouvé ensuite près de Cho-Bo, de Lang-Trai et dans la montée de Hoa-binh à Tu-ly, des schistes bleuâtres à Orthis testudinaria Dalm. avec Grammysia prisca Mansuy, Dictyonema sp. Audessus, dans la belle coupe de Hoà-binh à Tu-ly, vient une série de couches schisteuses roses et jaunes à Spirifer bijugosus Mc Coy, Sp. crispus His., et un petit Spirifer voisin du Sp. plicatellus Linné de Wenlock.

Les schistes bleuâtres de la montée de Cho-bo à Mo-né constituent la base du Gothlandien. J'ai recueilli : Stroph. imbrex Pander, Rafinesquina cf. deltoidea Conrad, Raf. cf. lineatissima Salt., Raf. cf. umbrella Salt., Chonetes striatella Dalm., Chonetes hoabinhensis Mansuy, Atrypa reticularis Linné (forme naine).

Puis viennent les couches (marnes roses) à Poleumita asiatica et Modiomorpha brevis Mansuy que j'ai fait connaître dans la région de Van-Yên et qui se représentent ici sous le même aspect, avec bancs de calcaires à Polypiers (Alv. repens, Favosites aspera) et de calcschistes gris. Sur cette série se développent, en formant dans la région une puissante individualité géographique, les calcaires à Favosites gothlandica avec la riche faune de Polypiers coutumière au Tonkin; j'y signalerai une espèce nouvelle : Michelina expansa Mansuy.

Près de Tu-ly sont intercalés dans ces calcaires des marnes sèches et des quartzites clairs à grain fin à Orbiculoidea tonkinensis Mansuy et Lingula

Sysmondsi Salt., espèce du Gothlandien de l'Inde.

Au-dessus des calcaires à Polypiers se développent des schistes bleus durs sans fossiles et le Dévonien, mais très disloqués. J'y ai retrouvé les éléments de ma belle série de Muong-Thé, mais séparés, laminés, brisés, empilés en écailles. J'ai retrouvé les horizons suivants, que j'avais déjà reconnus, dans la région de Muong-Thé (1):

<sup>(1)</sup> Sur les terrains paléozoïques de la Rivière Noire (région entre la frontière laotienne et le Fleuve Rouge) (Comptes rendus, 17 février 1913) et Note Sur les terrains primaires dans le Nord-Annam et dans le bassin de la Rivière Noire, etc. (Mémoires du Service geologique de l'Indo-Chine, t. II, fasc. 2. 1913, p. 5).

- 1º Les grès jaunes à Spirifer cabedanus et les marnes grises ou jaunes à Actinopt. texturata Phillips.
- 2º Le Dévonien moyen bien développé dans la coupe de Hoà-binh à Tu-ly m'a offert la succession suivante :
- a. Marnes roses à Mytilarca (Plethomytilus) oviformis Hall, Goniophora spatulata Mansuy, Schizodus sp., Leptodomus cf. constrictus Mc. Coy, Meristella sp.
- b. Marnes gréseuses grises à Liopteris cf. Rafinesquei Hall, Sphenotus sp., Anondotopsis sp., Edmundia sp., Spirifer nudus Sow. Les marnes roses à Plethomytilus oviformis sont identiques à celles du Muong-Thé et pour compléter l'analogie avec la faune de Hamilton nous avons dans l'horizon b Liopteris cf. Rafinesquei Hall, espèce de Hamilton. Ainsi s'affirment de plus en plus les affinités du Dévonien moyen tonkinois avec la faune de Hamilton. Spirifer nudus est une espèce intéressante aussi par les rapprochements qu'elle appelle.
- c. La série dévonienne offre encore des couches à Lingula cf. Lewisii audessus des couches précédentes, comme à Muong-Thé.

J'ai observé le Trias largement développé sur la feuille de Son-Tay et dans le nord de celle de Phu-Nho-Quan au sud de la boucle du Sông-Bo (Rivière Noire). Je désire surtout indiquer la découverte du Ladinien très intéressant par sa faune. D'abord près de Souéi-yut, des grès jaunes m'ont offert *Lima striata* Schloth., *Pecten* cf. subdemissus Munst., c'est-à-dire des espèces de Saint-Cassian.

Près de Lang-Sang, les calcaires anisiens sont suivis d'une épaisse série de schistes gréseux et marneux, riche en Daonella indica Bittner, avec abondants individus de Rimkinites n. sp., Protrachyceras, Cladiscites Villanovæ de Vern., Anolcites sp., Sagenites sp., Procladicites n. sp., Atractites sp., Koninckina n. sp., Mentzelia sp., Rh. (Norella) tonkiniana Mansuy, Astarte triasina Ræm.

Cette faune sera décrite en détail, mais je tiens à faire remarquer de suite l'intérêt qui s'attache à la découverte des Rimkinites de l'Inde et surtout à leur association avec Protrach. Villanovæ, espèce du Muschelkalk d'Espagne et avec laquelle les exemplaires tonkinois sont complètement identiques. Je rappellerai à ce sujet que dans le Carnien (Tuvalien) du Phuc-yên (Tonkin), j'ai fait connaître la présence des couches à Tropites de l'Inde dans lesquelles on trouve avec des espèces indoues des Eutomocer as très voisins de formes siciliennes et Palicites Mojsisovicsi Gemm. également abondant en Sicile.

Il est intéressant de constater dans le Ladinien, aussi bien que dans le Carnien tonkinois, la même association d'Ammonites indoues et méditerranéennes, mélangées de Brachiopodes, de Lamellibranches et de Gastropodes de Saint-Cassian.

GÉOLOGIE. — Sur les terrains sédimentaires du sud et de l'ouest de Madagascar. Note de M. J. Giraud, présentée par M. H. Douvillé.

Les failles séparant, comme je l'ai montré précédemment ('), le massif cristallophyllien des terrains sédimentaires effondrés, se poursuivent dans toute la partie occidentale de l'île. Une grande faille, formant souvent muraille, peut être suivie sur plus de 500km, de Ranohira, à l'est du confluent du Zomandao et du Mangoky, à Miandrivazo, Ankavandra et Beravina-en-Terre. Elle se continue probablement, avec une direction NE vers Maevatanana, où les grès triasiques butent contre les gneiss. Quelques failles transversales dénivellent, en outre, les terrains sédimentaires, à Begidro, par exemple, sur la rive gauche de la Tsiribihina, où les grès et marnes du Jurassique supérieur butent contre les calcaires bajociens de la base du Bemaraha. Le régime d'effondrements par failles est la règle dans toute la partie occidentale de Madagascar; nulle part on n'observe de plissements de quelque importance.

Dans la puissante formation détritique qui recouvre les gneiss et supporte les assises sédimentaires marines, on peut distinguer :

- 1° A la base, un ensemble de grès et de schistes feldspathiques de 200<sup>m</sup> d'épaisseur, avec couches de charbon, visibles seulement dans la région de Benenitra, débutant par des conglomérats fluvioglaciaires, comparables aux tillites du Transvaal et de l'Inde et qu'on peut, par analogie, assimiler à l'Ouralien;
- 2º Une formation de grès blancs ou ferrugineux, de schistes ardoisiers et de schistes charbonneux, de 300<sup>m</sup> d'épaisseur (couches supérieures de l'Ienapera) représentant le Permien;
- 3º Une puissante masse de grès micacés verdâtres, avec schistes feuilletés (niveau de Ranohira étudié par M. Zeiller (²), niveau à Reptiles et Glossopteris de la Sakamena, du Menamaty et grès jaunes à mica blanc de Beroroha et de la Malio), d'une épaisseur totale de 400<sup>m</sup> à 600<sup>m</sup>, qui est triasique.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 154, p. 1545.

<sup>(2)</sup> Zeiller, Comptes rendus, 24 juillet 1911, p. 230.

Au-dessus de cette formation continentale, on observe en discordance très netie une masse de sables et d'argiles sableuses à stratification entre-croisée qui forme le sud du Menabé et la partie orientale du Bemaraha. A la partie supérieure de ces sables à suintements bitumineux, s'intercalent des grès calcaires à Rhynchonelles du Bajocien dans le Menabé, entre Mandabé et Mahabo, et des calcaires à Liogryphea sublobata du Lias supérieur dans l'Ambongo. On peut en conclure à une transgression marine progressant du Nord au Sud, atteignant l'Ambongo au Lias supérieur et le Menabé au Bajocien.

Le Jurassique moyen est bien représenté dans le Menabé. J'y ai observé nn niveau de marnes brunes et de calcaires jaunes à faune oxfordienne de la Dhosa oolithe de l'Inde (¹): Macrocephalites transiens, Perisphinctes indogermanus, P. subevolutus, P. joarensis, P. subrota, Peltoceras arduennense. La chaîne du Bemaraha est uniquement formée, à l'ouest de Miandrivazo, par le Jurassique inférieur calcaire qui atteint 300<sup>m</sup> de puissance et se termine par les calcaires blancs bathoniens à Rhynchonella cf. Edwardsi, R. obsoleta. Ce facies se poursuit dans l'Ambongo, où le Bajocien débute par des calcaires en grandes dalles à Rhynchonella Ferryi.

Le Jurassique supérieur gréso-calcaire dans le Menabé est bien développé au sud de la Tsiribihina, vers Berevo, où il est formé surtout par de puissantes marnes brunes à gypse et *Belemnites* cf. *katrolensis*, *Liogryphea imbri cata*, et des grès ferrugineux (Antsoa), qui représentent sans doute le Jurassique et l'Infracrétacé.

Dans le nord de l'Ambongo et le Boueni occidental, l'Éocrétacé, très développé, forme la majeure partie des terrains. Il comprend à l'Ouest, des calcaires marneux blancs, tendres et des marnes à Pseudobelus semicanaliculatus, Serpules, Phylloceras et, vers Soromare et Hopy, des marnes à Pseudobelus pistilliformis, Duvalia cf. dilatata du Néocomien. Ces marnes sont intéressantes au point de vue économique, car elles renferment un niveau très important de nodules phosphatés contenant de 45 à 50 pour 100 de phosphate tricalcique. Dans les grès ferrugineux recouvrant ces marnes et formant les plateaux de l'Ankarano sont intercalés des sables avec grès calcaires oolithiques à Astarte Herzogi, Arca Kraussi du Barrêmien supérieur ou de l'Aptien.

Le Crétace supérieur existe dans la région de l'Onilahy, à l'ouest de

<sup>(1)</sup> La plupart des fossiles ont été déterminés par M. Douvillé à qui je tiens à exprimer ma reconnaissance.

Betioky (Lagniro, Menerandroe). Des marnes gréseuses à oolithes ferrugineuses à la base, à lits gypseux à la partie supérieure, contiennent de grands Inocérames, Forbesiceras Largillierti, Acanthoceras, du Cénomanien; les fossiles sont souvent imprégnés de phosphate de chaux. Dans le Menabé, le Crétacé supérieur forme le plateau de la Mangitraka, au nord de Mahabo : des marnes à Pycnodonta vesicularis, Arctostrea Defrancei, A. ungulata, du Maëstrichtien, supportent des grès calcaires et des calcaires jaunâtres sublithographiques.

L'Éocène est nettement transgressif dans le sud-ouest de Madagascar; dans la région d'Ampanihy, il repose sur le gneiss, avec lambeaux de Permien pincés par failles. Il comprend des grès variés qui forment les collines des environs d'Ampanihy et les calcaires coquillers à Cérithes lutétiens du *Plateau calcaire*.

Après les grès calcaires aquitaniens à Lépidocyclines du Faux-Cap, on n'observe pas de dépôts marins autres que les plages soulevées d'Andrahomanana et les grès calcaires récents de Fort Dauphin.

GÉOLOGIE. — Sur l'ampleur de la nappe de Morcles. Note de M. MAURICE LUGEON, transmise par M. Pierre Termier.

On sait que les hautes Alpes calcaires de la Suisse sont formées par des nappes empilées. La plus basse est celle de Morcles. J'ai montré, il y a deux ans ('), que la série renversée de cette masse recouvrante repose sur le Flysch autochtone par l'intermédiaire d'un coussinet de granite et de gneiss mylonitisés, parfois réduit à quelques mètres de puissance.

De nouvelles recherches m'ont permis de suivre la lame de mylonite, dont l'épaisseur tombe parfois à quelques décimètres, sous tout le Sex Trembloz et jusque dans le cirque des lacs de Fully. Ici, elle disparaît; et avec elle disparaît aussi le Nummulitique renversé de la nappe, tandis que les termes sédimentaires de la série autochtone diminuent extraordinairement de puissance. Seule demeure la série crétacique renversée, dont le terme le plus jeune est constitué par les calcaires aptiens.

Jusqu'où va-t-elle, cette série? Autrement dit, comment se rattache la nappe aux grandes unités internes de la chaîne? On sait que j'ai émis

<sup>(1)</sup> Sur la tectonique de la nappe de Morcles et ses conséquences (Comptes rendus, t. 155, 30 sept. 1912, p. 623).

C. R., 1914, 1er Semestre, (T. 158, No 26.)

l'hypothèse que la lame cristalline mylonitisée de la base appartenait au massif du Mont Blanc.

En suivant pas à pas l'Aptien renversé, on constate qu'il se marmorise peu à peu vers le Sud, vers la racine. Jamais il ne manque, formant une corniche située à quelques mètres au-dessus de la masse des gneiss en discordance des Aiguilles Rouges. Il en est séparé par une épaisseur très faible de Trias autochtone.

Non loin de là, dans la vallée du Rhône, existe un marbre célèbre exploité à Saillon. C'est un calcaire rubané, à fond blanc ou ivoire, strié de vert ou de violet, ou bien une roche de couleur verte. Sa position sur le Trias autochtone a fait que, jusqu'à ce jour, les auteurs l'ont considéré comme triasique ou jurassique. Mais nos recherches nous montrent que ce calcaire marmorisé, mylonitisé, de Saillon, n'est que l'Aptien de la base de la nappe de Morcles.

Ainsi, non seulement, nous arrivons à déterminer rigoureusement l'âge de ces fameux marbres qui rappellent beaucoup le *Lochseitenkalk* de la base de la nappe glaronnaise; mais encore, ayant pu suivre sans discontinuité la transformation graduelle de l'Aptien type, de la Dent-de-Morcles à ce marbre, nous pouvons démontrer que la nappe s'enracine dans la vallée du Rhône.

La nappe prend ainsi une ampleur inattendue. Son flanc renversé pénètre dans la terre, juste dans la prolongation du synclinal de Chamonix. Or dans ce synclinal, à la Bathiaz près de Martigny, et au col de la Forclaz près de Trient, existent les mêmes marbres rubanés.

Le synclinal de Morcles ne peut donc être que le synclinal de Chamonix ou une partie de celui-ci (dans l'hypothèse d'un synclinal complexe) et la nappe de Morcles se montre bien comme un repli de l'enveloppe sédimentaire du massif du Mont Blanc. La lame de roches cristallines mylonitisées de la nappe provient du flanc nord du massif. Elle est l'homologue de ces lames de gneiss signalées par Bertrand et Ritter dans le Mont Joly.

Une série de conséquences découlent de cette découverte.

Nous avions émis l'hypothèse que le synclinal de Morcles, qui se continue dans le synclinal de la Dent-du-Midi et qui se prolonge dans le synclinal du Reposoir, ne pouvait être que l'embouchure du synclinal plus ou moins complexe de Chamonix. Il en est bien ainsi. L'ensemble de la zone subalpine française n'est donc représentée, en Suisse, que par les masses autochtones qui s'appuient sur le vieux sol hercynien de la prolongation des Aiguilles Rouges et sur celui du massif de l'Aar. Le grand pli couché

de la Dent-de-Morcles, qui monte à l'assaut de la masse rigide des Aiguilles Rouges, représente un élément tectonique plus interne. Cet élément naît au col du Tamié près d'Albertville, en Savoie; il forme toute la chaîne des Aravis, le Mont Joly, le désert de Platé, le Buet, le Mont Ruan, la Dent-du-Midi, enfin le massif de Morcles, pour disparaître dans la Lizerne sous les nappes des Diablerets et du Wildhorn. Il ressort dans les plis couchés et plongeants du massif du Balmhorn; et le synclinal de la Jungfrau serait bien, ainsi que l'a pressenti A. Buxtorf, l'homologue, pour ne pas dire la continuation, du synclinal de Chamonix.

Le synclinal du Reposoir, très court au col du Tamié, se creuse de plus en plus du Sud-Ouest vers le Nord-Est. Le *balcon* de la nappe paraît avoir son ampleur maxima dans le voisinage de la vallée du Rhône.

GÉOLOGIE. — Les rapports des gisements pétrolifères avec les transgressions et les régressions marines. (Contribution à la recherche de l'origine des pétroles.) Note de M. Jean Chautard, présentée par M. De Launay.

L'hétérogénéité des travaux géologiques publiés sur les diverses régions pétrolifères rend très difficile l'interprétation de ces travaux et ne permet pas d'y rechercher la vérification des hypothèses formulées sur l'origine organique ou inorganique des pétroles.

Au cours de récents voyages, j'ai réuni une série d'observations qui permettent de déterminer quelques caractéristiques géologiques des gisements de pétrole. Je me suis efforcé de rechercher, par ce moyen, si, comme l'a laissé espérer M. De Launay, la Géologie, appliquée à l'étude détaillée des gisements, peut prétendre à trouver ou à contrôler la solution du problème de l'origine des pétroles.

Il faut admettre que, dans tous les gisements connus, les roches pétrolifères se rencontrent dans des séries sédimentaires à caractères spéciaux, séries auxquelles j'ai donné le nom de complexes pétrolifères. Dans la plupart des gisements, les roches pétrolifères ne sont pas celles où les pétroles se sont originairement formés, c'est-à-dire leurs roches mères, mais des roches où ils se sont concentrés au sortir des roches mères. Toutes les roches pétrolifères des gisements sont sédimentaires; les roches éruptives légèrement imprégnées, signalées dans quelques localités, sont au contact de complexes pétrolifères. Ces complexes renferment tous des dépôts de facies lagunaire halogène avec des récurrences de dépôts marins

et continentaux; ils correspondent à des formations de lagunes au cours de régressions intermittentes; ils contiennent des eaux salées, vraisemblablement fossiles, et tout un cortège de substances satellites à la fois des hydrocarbures et des dépôts lagunaires. Les roches pétrolifères sont, le plus souvent, en concordance directe avec les éléments lagunaires des complexes, parfois elles sont en discordance ou ne prennent contact avec eux que grâce à des plis couchés ou des charriages.

Les deux régions à régressions intermittentes typiques signalées par Suess sont la région méditerranéenne et la région du golfe du Mexique; elles renferment, la première de l'Éocène au Pliocène, la seconde du Crétacé au Miocène, une succession quasi ininterrompue de dépôts lagunaires, de gisements et de complexes pétrolifères distribués au voisinage des anciens rivages au cours des régressions et transgressions intermittentes.

Ces caractères ne sont pas localisés à ces deux régions pétrolifères; s'ils s'observent dans les gisements crétacés ou tertiaires du Mexique, du Texas, de la Louisiane et dans les gisements néogènes du Caucase, on les retrouve en Californie, du Crétacé au Pliocène, ainsi que dans les gisements carbonifères du Texas, de l'Oklahoma, du Kansas et de West Virginie, et dans ceux, plus anciens, de Pennsylvanie et du Canada. Dans certaines lagunes miocènes de la Louisiane, l'intermittence ne s'observe plus quand les gisements de pétrole font place à de puissants gisements de sel avec traces d'hydrocarbures. Les grands dépôts salifères du Permien et du Trias de l'Europe centrale ne contiennent que des traces de pétroles; les phénomènes nécessaires à la concentration des pétroles ne s'y sont pas manifestés; de plus, les lagunes où ces dépôts se sont formés se sont asséchées lentement et régulièrement sans avoir le caractère d'intermittence propre aux lagunes pétrolifères.

Les régressions intermittentes ont eu vraisemblablement une double influence : tout d'abord, elles ont favorisé l'accumulation de débris organiques autochtones ou apportés dans les lagunes littorales et récifales; ensuite, ces débris organiques ensevelis dans des dépôts halogènes mal consolidés ont été, à la faveur de récurrences marines ou d'apports continentaux, recouverts de sédiments imperméables qui, aussi bien que les eaux, ont pu les protéger contre les actions oxydantes de l'air et leur permettre de se bituminiser.

Les complexes pétrolifères de tout âge renferment des fossiles. L'absence de fossiles dans les roches pétrolifères et l'absence de pétroles dans des roches très fossilifères s'expliquent, parce que les fossiles sont des restes solides d'organismes, et, pour cette raison, n'ont pu émigrer et se concentrer avec le pétrole qui serait le reste fluide des mêmes organismes.

On ne peut établir de relation générale entre les complexes pétrolifères et les phénomènes de plissement, de dislocation ou de volcanisme; la Géologie ne fournit ainsi aucun argument favorable à l'origine inorganique des pétroles; il semble bien que le seul caractère géologique commun aux gisements de pétroles soit leur localisation au contact de complexes lagunaires intermittents. On peut donc estimer que le pétrole des gisements connus provient de décompositions de matières organiques interstratifiées dans des sédiments lagunaires au cours de régressions intermittentes.

Ces données permettent de conclure à une origine organique des pétroles, mais elles laissent entièrement posés les problèmes de la nature, du processus et des causes des décompositions qui ont abouti à la formation des pétroles et, incidemment, à la différenciation des pétroles et des bitumes des schistes. Elles permettent, toutefois, de penser que, dans la nature, on pourra saisir les solutions de ces problèmes en cherchant, dans des dépôts modernes analogues aux dépôts des complexes, les témoins des divers états par lesquels a dû passer la matière organisée avant de se présenter, dans les gisements ou dans les roches mères, à l'état de pétrole formé ou de pétrole en puissance.

SISMOLOGIE. — Sur les effets, en Portugal, du mégaseisme du 1 er novembre 1755.

Note de M. Pereira de Sousa.

Le marquis de Pombal fit faire, aussitôt après l'horrible catastrophe du tremblement de terre du 1<sup>er</sup> novembre 1755, une enquête sur toutes les paroisses du pays, afin de rechercher la distribution de son intensité. L'idée de procéder à une semblable enquête à cette époque éloignée est la preuve d'une grande intuition scientifique. J'ai eu la chance de trouver ce document dans les Archives nationales de Lisbonne, il m'a permis de tracer les isoséistes de ce tremblement de terre, d'étudier sa propagation et la liaison de celle-ci avec la tectonique du pays.

Zone épicentrale. — La disposition des courbes isoséistes confirment la

conclusion à laquelle j'étais déjà arrivé (1). Le mégaséisme semble être parti de l'effondrement en ovale, compris entre le sud de la Péninsule ibérique et le Continent africain, à l'ouest du détroit de Gibraltar, lequel je désigne sous le nom d'effondrement en ovale lusitano-hispano-marocain. Les dislocations observées par M. Choffat (2) dans la région de l'Algarve, la disposition des formations géologiques et des montagnes de cette région qui forment à peu près un arc concave vers le Sud, le grand nombre d'affleurements de roches éruptives; le prolongement sous-marin vers l'ouest-sud-ouest du cap de Saint-Vincent, formant le banc de Gorringe qui sépare deux abimes de 5000m; l'histoire signalant que cette région a été ravagée par plusieurs mégaséismes, que des îles ont été submergées près du cap de Saint-Vincent, ainsi que l'île de Cadiz, etc. (3): tout cela me fait considérer cette partie de l'Atlantique comme une zone d'effondrement. La nature volcanique des îles Canaries, de l'archipel de Madère situé sur le prolongement de cette direction, justifie aussi ma manière de voir.

Bas Algarve. — C'est dans cette partie de l'Algarve que la zone isoséiste d'intensité X (dernière échelle de Mercalli) est la plus étendue. La ligne isoséiste X y forme différents arcs concaves vers le Sud. Le mégaséisme s'étant propagé vers le Nord a contourné du côté Ouest les chaînes de montagnes de l'Algarve et du sud de l'Alemtejo, appartenant surtout au Culm, on y a observé à peine les intensités VI et VII.

Golf Bejense. — Au nord de l'Algarve, il y a eu de nouveau augmentation d'intensité dans le bassin du Sado et de la rivière de Marateca, où la mer tertiaire et peut-être la quaternaire sont entrées. C'est une région limitée en partie par des failles, c'est-à-dire un effondrement, et à cause de cela je la désigne sous le nom de golf Bejense.

Bordure occidentale mésozoïque et cénozoïque. — Le golf Bejense reste en partie séparé de la mer par les chaînes de montagnes du Cercal et Grandola où en général on constate une intensité VII, tandis que, du côté Ouest,

<sup>(1)</sup> F.-L. Pereira de Sousa, Effeitos de terremoto de 1755 nas construcções de Lisboa, 1909; Le raz de marée du grand tremblement de terre de 1755 en Portugal (Comptes rendus, t. 152, 24 avril 1911, p. 1129-1131).

<sup>(2)</sup> PAUL CHOFFAT, Notice sur la carte hypsométrique du Portugal (Comm. da Com. dos T. geologiques, t. VII, fasc. 1, 1907, p. 54 et 55).

<sup>(3)</sup> Louis Gentil et Pereira de Sousa, Sur les effets au Maroc du grand tremblement de terre en Portugal (1755) (Comptes rendus, t. 157, 3 novembre 1913, p. 805).

la région littorale présente l'intensité VIII et IX. Ces chaînes de montagnes et celle d'Arrabida du côté Sud sont parallèles à la côte et, en conséquence des dislocations et des affleurements éruptives, il me semble qu'elles limitent un effondrement.

Entre le cap Espichel et le cap de Roca, on remarque une nouvelle zone de grande intensité, où Cascaes a le degré X. L'existence de filons éruptifs de dislocations doivent faire considérer cette région comme limitant un nouvel effondrement, quoique la chaîne de montagnes d'Arrabida du côté Nord et celle de Cintra soient transversales (du type atlantique). Cependant, quelques petites élévations existent entre ces chaînes, présentant l'intensité VIII, qui séparent la zone séismique de Cascaes de celle de Lisbonne, ville qui présente seulement l'intensité X dans une partie, comprenant surtout celle qui est bâtie sur les alluvions.

Du cap de Roca jusqu'au cap Carvoeiro une nouvelle région séismique se manifeste, présentant principalement l'intensité IX; elle est pleine d'affleu-

rements éruptifs et de dislocations.

On observe par conséquent que toute la région littorale depuis le cap Saint-Vincent jusqu'au cap Carvoeiro peut être considérée comme présentant des traces d'effondrements, sièges de tremblements de terre sousmarins.

Au nord du parallèle passant par le cap Carvoeiro, d'autres zones séismiques se manifestent dans la bordure occidentale mésozoïque et cénozoïque, comme Alcobaca, villa Nova d'Ourem, Coimbra, etc., mais elles sont éloignées de la côte.

Meseta. — Dans la partie portugaise de la Meseta, on observe aussi plusieurs zones séismiques, d'intensité moindre. La plus remarquable est la région séismique de Manteigas dans la partie plus élevée de la chaîne de montagnes d'Estrella (2000<sup>m</sup>).

M. Jules Andrade adresse deux Notes intitulées: Sur une classe de courbes gauches et sur la cycloïde sphérique, et Sur les mesures dynamique et statique d'un même frottement.

A 16 heures trois quarts, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 17 heures et quart.

#### ERRATA.

### (Séance du 22 juin 1914.)

Note de M. G. Humbert, Sur quelques fonctions numériques remarquables:

Page 1841, ligne 6 en remontant, changer — p en +p dans l'exposant de e. Même page, ligne 1 en remontant, au lieu de H(x), lire  $\overline{H}(x)$ . Page 1842, ligne 3, après  $\psi(x)$ , mettre le signe =. Page 1843, ligne 19, au lieu de  $a^2 + b^2 = c^2$ , lire  $a^2 + b^2 + c^2$ . Page 1845, ligne 2, au lieu de  $4r^3$ , lire  $4r^2$ .

FIN DU TOME CENT-CINQUANTE-HUITIÈME.

# **COMPTES . RENDUS**

# DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

# TABLES ALPHABÉTIQUES.

JANVIER — JUIN 1914.

# TABLE DES MATIÈRES DU TOME 158.

#### A.

	Pages.	[	Pages.
Absorption des GAZ. — Sur l'absorp-		rie. Étude quantitative de l'absorp-	0
tion des gaz par le charbon aux basses températures; par M. Georges		tion des rayons ultraviolets par les	
Claude	861	dicétones de la série grasse; par M. Jean Bielecki et Victor Henri	
- Expériences sur l'absorption des gaz		— Calcul du spectre d'absorption d'un	1022
par la houille; par M. F. Leprince-		corps d'après sa constitution chi-	
Ringuet	573	mique; par MM. Jean Bielecki et	
Absorption des radiations. — Sur		Victor Henri	1114
l'application de la spectroscopie à		- Étude de la diazotation par la mé-	_
l'étude des équilibres chimiques. Les systèmes formés par l'acide oxalique		thode spectroscopique; par M. E.	
et les sels d'uranyle; par MM. Victor		Tassilly  — Vitesse de diazotation de quelques	335
Henri et Marc Landau	181	amines; par M. E. Tassilly	489
- Influence de la liaison éthylénique		— Sur le pouvoir absorbant de l'arc vol-	409
et des groupes carbonyl et carboxyl		taïque pour ses propres radiations;	
sur l'absorption des rayons ultra-		par M. G. Gouy	1057
violets; par MM. Jean Bielecki et Victor Henri	FC-	- Sur un nouveau spectre d'absorption	
- Contribution à l'étude de la tauto-	567	de l'oxygène dans l'ultraviolet	
mérie. Étude quantitative de l'ab-		extrême; par MM. Léon et Eugène Bloch	6-
sorption des rayons ultraviolets par		Voir Résonance optique.	1161
les dérivés de l'acide acétylacétique;		Académie. — État de l'Académie au	
par MM. Jean Bielecki et Victor		<sup>1er</sup> janvier 1914	5
Henri  — Errata relatifs à cette Communica-	866	— Errata relatifs à cette liste	96
tion	.02	— Allocution prononcée par M. P. Ap-	
- Contribution à l'étude de la tautomé-	983	pell en prenant possession du fau-	
	, ,	teuil de la présidence	13
C. R., 1914, 1° Semestre. (T. 158	)· <i>)</i>	262	

	Pages.	r	ages.
- M. le Président annonce qu'en raison	•	les fers et aciers par déformation	
des fêtes de Pâques la séance du		à différentes températures; par	_
lundî 13 est renvoyée au mardi		M. Georges Charpy	311
14 avril	985	- Nouvelles recherches sur les points	
— M. le Président annonce qu'en raison		de transformation et la structure des	
des fêtes de la Pentecôte, la séance		aciers nickel-chrome; par M. Léon	
du lundi 1 <sup>er</sup> juin est renvoyée au		Guillet	421
mardi 2 juin	1473	Acoustique. — Agrandissement ou	
Voir Association internationale des		réduction des phonogrammes; par	
Académies, Caisse des recherches		M. Georges A. Le Roy	175
scientifiques, Candidatures, Commis-		— Étude expérimentale du récepteur	
sions, Congrès, Conservatoire des		téléphonique; par MM. Léon Bou-	
Arts et Métiers, Décès de Membres		thillon et Louis Drouët	1568
et de Correspondants, Elections,		Voir <i>Téléphone.</i>	
Fonds Bonaparte, Histoire des Scien-		Acoustique physiologique. — Étude	
ces, Mémoires présentes, Nécrologie,		et traitement du bégaiement par	
Plis cachetés, Solennités scientifiques.		la Photographie; par M. Marags`	730
Acides organiques et leurs sels		- Sensibilité de l'oreille physiologique	
Recherches sur les sels acides des		pour certains sons musicaux; par	
acides bibasiques. — Sur les cam-		M. Marage	1438
phorates droits. — II. Camphorates		Adsorption. — Mesure absolue de	-
d-métalliques divers; par MM. $E$ .		coefficients d'adsorption; par M. $J$ .	
Jungfleisch et P. Landrieu	445	Bancelin	791
- Recherches sur les sels acides des		AÉRODYNAMIQUE. — Sur les mouve-	
acides bibasiques. — III. Oxalates;		ments fluides à tourbillon constant;	
par M. E. Jungsleisch et Ph. Lan-		par M. Victor Valcovici	169
drieu	1306	AÉRONAUTIQUE. — Sur le mode de cons-	
— Sur une nouvelle méthode de prépa-		truction des dirigeables souples;	
ration de l'acide tricarballylique;		par M. Paul Renard	1778
par M. H. Gault	632	Alcaloïdes.— Sur un alcaloïde retiré du	
- Sur l'emploi de l'oxyde manganeux		Galega officinalis; par M. Georges	
pour la catalyse des acides : prépa-		Tanret	1182
ration d'acétones grasses et ary-		— Sur la constitution de la galégine;	
liques; par MM. Paul Sabatier et		par M. Georges Tanret	1426
A. Mailhe	83o	Alcools. — Passage des éthers dimé-	
- Sur l'emploi de l'oxyde manganeux		thyliques des glycols acétyléniques	
pour la catalyse des acides : prépa-		à ces glycoles; par M. R. Lespieau.	707
ration d'aldéhydes et d'acétones		— Sur quelques dérivés de l'octadiine-	
pentaméthyléniques. Formation des		2.6-diol-1.8; par M. R. Lespieau	1187
cyclopentylamines; par MM. Paul		— Sur les isomères stéréochimiques de	
Sabatier et A. Mailhe	985	quelques γ-glycols; par M. Georges	
- Sur quelques sels organiques ura-	-	Dupont	714
niques des monoacides de la série		- Sur la constitution du linalol; par	
grasse; par M. G. Courtois	1511	MM. Ph. Barbier et R. Locquin	1554
- Sur le glycolate, le lactate d'uranyle		- Contributions à l'étude du benzhy-	
et sur quelques sels d'uranyle des		drol; préparation du benzhydrol	
polyacides de la série grasse; par		ou du tétraphényléthane symé-	
M. G. Courtois	1688	trique (suite); par MM. Paul Saba-	
<ul> <li>Recherches sur les acides γ-halogénés</li> </ul>		tier et M. Murat	534
acycliques; par M. Henri Wohlge-		Voir Amidure de sodium, Ethers-oxydes.	
muth	1577	Aldéhydes. — Voir Acides.	
Voir Absorption des radiations, Cycles		ALIMENTS Sur la glaciation du vin,	
mixtes.		du lait et d'autres liquides alimen-	
Aciers. — Sur la fragilité produite dans		taires; par M. H. Parenty	921
The state of the s			

P	ages.	. 1	Pages.
— Contribution à l'étude d'une maladie	0	Synthèses au moyen de l'amidure	0
des cidres appelée verdissement; par		de sodium. Action des épihalo-	
M. Warcollier	973	hydrines sur les dialcoylacétophé-	
Voir Biologie, Physiologie, Technologie.	3,	nones. Oxypropylène-diméthylacé-	
ALTITUDE. — Observations sur l'action		tophénone et dérivés; par M <sup>me</sup> Ra-	
physiologique du climat de grande	}	mart-Lucas et M. A. Haller	1302
	358		1302
altitude; par M. H. Guillemard	330	Amines. — Sur les hydrates d'amines	0_6
— Dosages comparatifs de l'oxygène		primaires; par M. Félix Bidet	876
et de l'acide carbonique des sangs		- Migration d'un méthoxyle au cours	
artériel et veineux à Paris, à Cha-	ļ	du dédoublement d'un hydrate	
monix et au mont Blanc; par		d'ammonium quaternaire par la	
MM. Raoul Bayeux et Paul Che-		méthode d'Hofmann; par M. $M$ .	
vallier	958	Tiffeneau	1580
- Recherches comparatives sur la con-		Voir Absorption des radiations, Acides,	
centration du sang artériel et du		Bases organiques.	
sang veineux à Paris, à Chamonix et		Analyse mathématique. — Voir	
au mont Blanc, par l'étude réfrac-		Calcul des probabilités, Calcul des	
tométrique du sérum ; par MM. Raoul		variations, Ensembles, Equations	
Bayeux et Paul Chevallier	1522	différentielles, Equations fonction-	
AMIDURE DE SODIUM. — Alcoylation des		nelles, Equations intégrales, Espace	
cyclopentanones et rupture de la		fonctionnel, Fonctions, Géométrie,	
chaîne cyclique des dérivés tétra-		Groupes, Physique mathématique,	
alcoylés, en α et α', par l'amidure		Séries, Théorie des nombres.	
de sodium; par MM. A. Haller et	000	Anaphylaxie. — Un nouveau type	
R. Cornubert	298	d'anaphylaxie. L'anaphylaxie indi-	
— Synthèses au moyen de l'amidure de		recte: leucocytose et chloroforme;	0 - 4
sodium. Dérivés de la β-méthyl-		par M. Charles Richet	304
clylcopentanone; par MM. A. Hal-		— De l'anaphylaxie générale. Intoxica-	
ler et $R.$ $Cornubert.$	1616	tion phosphorée et chloroforme;	
— Synthèses au moyen de l'amidure		par M. Charles Richet	1311
de sodium. Sur des alcoylcyclopen-		— Modifications du chimisme cérébral	
tanones obtenues par hydrogéna-		dans l'anaphylaxie; par MM. $JE$ .	
tion de dérivés non saturés suivie		Abelous et $C.$ Soula	1817
ou non d'alcoylation; par MM. A.		— Sur les modifications des urines dans	
Haller et $R.$ $Cornubert$	1739	l'anaphylaxie; par MM. JE. Abe-	
- Synthèses au moyen de l'amidure		lous et C. Soula	1918
de sodium. Préparation de quelques		- Sur les altérations de la gaine de	v
homologues supérieurs des mono-		myéline produites par divers poi-	
et diméthylcamphres, ainsi que des		sons nerveux; par M. L. Lapicque,	
camphols correspondants; par		M <sup>me</sup> M. Lapicque et M. R. Legendre.	1592
MM. A. Haller et Jean Louvrier	754	in Employees of in the Englisher of	1092
— Synthèse au moyen de l'amidure de	704		
sodium. Préparation de cétones			
		lat i moatith	
allylées dérivés des alcoylacétophé-		ANATOMIE.	
nones et de la pinacoline; par MM. A.	825	— La circumduction ne peut pas exister	
Haller et Ed. Bauer	023		
- Action de l'amidure de sodium sur		dans l'articulation temporo-maxillo-	
les allyldialcoylacétophénones. Mé-		dentaire; par M. Pierre Robin	1920
thode générale de synthèse des		— Sur une erreur d'interprétation assez	
trialcoylpyrrolidones; par MM. A.		fréquente en anatomie compara-	
Haller et Edouard Bauer	1086	tive; par M. J. Chaine	2011
- Action de l'amidure de sodium sur		Anatomie pathologique. — Recher-	
quelques dicétones 1.5; par		ches cytologiques dans le tétanos	
M. Edouard Bauer	1680	humain; par M. Y. Manouélian	1921

	Pages.	.,,,	Pages.
Anatomie végétale. — Remarques générales sur la place et les caractères de classification des Mimusopées; par M. Marcel Dubard  — Remarques anatomiques sur quel-	47	villier	: :
ques types de carpophores; par MM. Gaston Bonnier et Jean Frie- del  — Sur les relations des principaux	386	— L'argent peut-il, à une concentration convenable, exciter la croissance de l'Aspergillus niger? par M. Gabriel Bertrand	1213
genres de Mimusopées entre eux et avec les Sidéroxylées; par M. Marcel Dubard	796	Association internationale des Académies. — L'Académie royale des Sciences de Berlin annonce qu'elle a nommé M. Diels président et M. Waldeyer vice-président du	
vasculaires; par M. Gustave Chauveaud	343	Comité de l'Association interna- tionale des Académies	
Souèges	1356	ASTRONOMIE.	
— Sur le développement de l'appareil fructifère des Marchantiées; par M. Robert Douin	1435	Sur un projet de « Monument de l'heure »; par M. L. Lecornu      Errata relatifs à cette Communica-	18
Arc. — Voir Absorption des radiations.		tion — Sur la détermination du coefficient	152
ARC A MERCURE. — Sur la possibilité d'un arc alternatif dans la vapeur de mercure; par MM. Eugène Darmois		thermométrique des vis de micro- mètre; par M. <i>G. Bigourdan</i> — Sur un astrolabe à miroirs; par	219
et Maurice Leblanc fils  — Sur le fonctionnement de l'arc alter-	258	M. Henri Chrétien	1145
natif à vapeur de mercure; par MM. Eugène Darmois et Maurice Leblanc fils	401	Voir Calendrier, Comètes, Cosmogonie, Éclipses, Étoites, Géodésie, Lati- tude, Longitude, Lune, Mécanique céleste, Nécrologie, Observatoires,	
gillus. Les expériences de M. Coupin et de M. Javillier; par M. Ch. Lepisrre	67	Physique céleste, Planètes, Réfrac- tion, Soleil.	
Une cause d'erreur dans l'étude de l'action biologique des éléments chimiques: la présence de traces de zinc dans le verre; par M. M. Ja-		Atome. — Sur la chaleur de Joule considérée comme chaleur de Siemens; par M. L. Décombe	938
	В	3	
BACTÉRIOLOGIE.	·	les cétisocétimines; par MM. Charles Moureu et Georges Mignonac	1395
Essais de traitement du charbon bactéridien par les injections de cultures pyocyaniques stérilisées; par MM. Charles et Louis Fortineau. Voir Microbiologie.	1035	— Sur la diagnose des bases primaires, secondaires et tertiaires; par MM. Charles Moureu et Georges Mignonac	1624
Bases organiques. — Sur une nou- velle classe de substances azotées :		Voir Alcaloïdes.	

BIOLOGIE.		j	Pages.
_	Pages.	tubérisation chez la Pomme de	
- Étude expérimentale d'un instinct;		terre; par M. J. Magrou	50
par M. Etienne Rabaud	<b>5</b> 3		
- L'huître portugaise (Gryphea angu-			
lata, Lam.) tend-elle à se substituer		BOTANĮQUE.	
à l'huîtreindigène (Ostrea edulis L.)?			
$\operatorname{par} M. JL. Dantan$	360	- M. Gaston Bonnier fait hommage	
- Développement expérimental des		du Tome II de sa Flore complète	
ergots et croissance de la crête chez		(illustrée en couleurs) de France,	
les femelles des Gallinacés; par		Suisse et Belgique	314
M. A. Pézard	513	— M. Ed. Prillieux fait hommage à	
— Recherches sur la télégonie; par		l'Académie, en commun avec M. P.	
M. Etienne Rabaud	1204	Marchal, du Tome premier des	
—Nouvelles observations sur la vivipa-		«Annales du Service des Épiphyties».	537
rité chez les Onychophores austra-		Voir Anatomie végétale, Biologië végé-	
liens; par M. EL. Bouvier	1547	talē, Champignons, Chimie végétale,	
- Un réactif de l'activation et de la		Cultures, Cytologie, Flore tropicale,	
fécondation sur les œufs de Batra-		Hybrides, Pathologie végétale, Phy-	
ciens dépouillés de leur gangue par		sique végétale.	
le cyanure; par M. E. Bataillon	1910		
— Recherches expérimentales sur la			
greffe de cornée; par MM. Bonnefon		BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE 78,	
et Lacoste	3017	151, 214, 291, 379, 442, 656, 751,	
Voir Embryogénië parthénogenèse.		906, 1048, 1083, 1135, 1295, 1386,	
Biologie végétale. — Symbiose et		1544, 1606, 1734, 1838, 1947.	
• • • •			
	_	_	
	(	i	
CAISSE DES RECHERCHES SCIENTIFIQUES.	-	Reclus prient l'Académie de les	
- M. le Secrétaire perpétuel pré-		compter comme candidats à la	
sente à l'Académie le Rapport an-	İ	place vacante, dans la Section de	
nuel pour 1913, sur le fonctionne-	1	Médecine et Chirurgie, par le décès	- 1
ment de la Caisse des Recherches	-676	de M. Lucas-Championnière	23
scientifiques; par M. Abel Flourens.	1646	— Liste de candidats à la place vacante	
— M. A. Lacroix est élu membre de la	1	dans la Section de Médecine, par le	
Commission technique de la Caisse	1862	décès de M. Lucas-Championnière	
des recherches scientifiques	1002	1º M. Charles Richet; 2º MM. Bazy,	* K a
CALCUL DES PROBABILITÉS. — Sur quel-		Delorme, Pozzi, Quénu, Reclus	150
ques problèmes de probabilités		Voir Commissions.	
géométriques et les hypothèses de discontinuité; par M. Emile Borel	0.77	Capillarité. — Sur l'altération spon-	
Calcul des variations. — Sur une mé-	27	tanée des surfaces liquides; par	180
thode directe du calcul des varia-	-	M. C. Cloarec	482
tions; par M. Leonida Tonelli	1776	des couches minces étendues sur	
- Sur une méthode directe du calcul des	1//0	l'eau; par M. Henri Labrouste	627
variations; par M. Leonida Tonelli.	1983	- Sur la loi de Tate et la variation de la	02.7
Calendrier. — M. Ch. Lallemand pré-	-900	grandeur des gouttes avec la vitesse	
sente des documents relatifs à la	}	de la chute; par M. P. Vaillan.t	936
« réforme du calendrier »	537	— Sur l'évaporation des sphérules de	200
CAMPHRES. — Voir Acides, Amidure de	/	mercure maintenues en suspension	
sodium, Polymorphisme.	ļ	dans un milieu gazeux; par MM. A.	
Candidatures. — MM. Bazy et Paul	İ	Schidlof et A. Karpowicz	1992
	,	~ SIVEWED OF ALL ALMI POTT BUNGE	- 23-

P	ages.	ı I	ages.
Carbures d'hydrogène et leurs déri-		<ul> <li>Hydrogénation directe par catalyse</li> </ul>	
vés. — Préparation par catalyse de		des acétones diaryliques et des	
la décahydroquinoléine et de la		alcools aryliques; préparation des	
décahydroquinaldine; par MM. Paul		hydrocarbures polyaryliques; par	
Sabatier et M. Murat	309	MM. Paul Sabatier et M. Murat	760
- Composés iodés obtenus avec l'ortho-	·	— Synthèse de γ-dicétones acétylé-	•
nitraniline et l'acide orthonitrosul-		niques; par M. Georges Dupont	1349
fanilique; par M. Paul Brenans	717	- Sur la thuyone et la thuyamenthone:	
- Sur la préparation du butine pur; par	• •	passage direct de l'une à l'autre;	
M. M. Picon	1184	par M. Marcel Godchot	1807
- Préparation du pentine normal.	•	- Sur des allylcyclohexanones et	•
Remarques sur les points de fusion		des méthylallylcyclohexanones; par	
et d'ébullition des premiers termes		M. R. Cornubert	1900
des carbures acétyléniques vrais		- Sur la diméthylallylacétophénone et	
normaux; par M. M. Picon	1346	ses produits d'oxydation; par MM. J.	
- Hydrogénation par le sodammonium		Meyeringh et A. Haller	1957
des carbures cycliques. Préparation		Voir Acides, Amidure de sodium.	- 3- 7
du tétrahydrure de naphtaline; par		Chaleur. — Voir Aciers, Astronomië,	
M. Paul Lebeau et M. Picon	1514	Atome, Chronométrie, Fusion, Phy-	
— L'isomérie éthylénique des biiodures		sique du globe, Thermodynamique.	
d'acétylène; par M. G. Chavanne		Champignons. — Sur le chondriome des	
et Mile J. Vos	1582	Basidiomycètes; par M. J. Beau-	
<ul> <li>L'isomérie éthylénique des α-bromo-</li> </ul>		verie	798
propènes; par M. G. Chavanne	1698	— L'évolution et les affinités des Pro-	790
— Sur le β-pentène et quelques-uns	1090	tistes du genre Dermocystidium;	
de ses dérivés; par M <sup>Ile</sup> H. van Ris-		par M. Paul de Beauchamp	1359
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	1694	- Deux Chytridiacées nouvelles; par	1009
seghem  Les deux formes stéréoisomériques	1094	M. P. Hariot.	1705
		— Sur quelques faits relatifs à la for-	1 /03
du dibromure de benzoylphényl-	1691	mation du périthèce et la délimi-	
acétylène; par M. Charles Du/raisse.	1091	tation des ascospores chez les Ery-	
— Dérivés du cyclopentadiène et de son		siphaceæ; par M. N. Bezssonoff	1123
dimère; par MM. V. Grignard et	1763	Voir Biologie végétale.	1120
Ch. Courtot  — Bromuration du benzène et de ses	1 700	,	
homologues, action catalytique du			
manganèse; par MM. L. Gay, F.		CHIMIE AMAI VEIGHE	
	1804	CHIMIE ANALYTIQUE.	
Ducelliez et A. Raynaud	1004	- Dosage physico-chimique des sulfates;	
Voir Amines, Pétroles, Polymorphisme.  CATALYSE. — Hydrogénation cataly-		par MM. A. Lassieur et André Kling.	487
tique des liquides, sous l'influence		Nouveau procédé de recherche et	•
des métaux communs, à tempéra-		détermination des hydrocarbures	•
ture et sous pression modérées;		gazeux dissous dans les eaux miné-	
	1351	rales; par M. Enrique Hauser	634
par M. André Brochet	1001	- Sur la précipitation de l'alumine en	-
Voir Acides, Carbures, Chimie analy-		présence de fluorures; par Mile H.	
tique. Cycles mixtes.		Cavaignac	948
CÉTONES. — Synthèses au moyen des		- Sur une méthode de dosage de traces	•
dérivés organométalliques mixtes		d'arsenic de l'ordre du millième de	
du zinc, Dicétones 1.4-acycliques;	504	milligramme; par MM. L. Moreau	
par M. EE. Blaise	304	et E. Vinet	869
— Sur les dérivés hydroxylaminiques		- Sur un nouveau néphélomètre pou-	v
des dicétones 1.4 et le N-oxy-2.5-	1686	vant servir en Chimie analytique;	
diméthylpyrrol; par M. EE. Blaise.  — Sur la synthèse d'une méthylcyclo-	1000	par M. F. Dienert	1117
penténone; par M. Marcel Godchot.	<b>56</b> 0	_	•
pentenone; par m. marcel Gouchot.	200		

CHIMIE BIOLOGIQUE.		ages.
Pages	par MM. Armand Gautier et P.	
Voir Aliments, Aspergillus niger,	Clausmann	1389
Chimie physiologique, Diastases, Fer-	Fe. — Sur le sulfate ferreux et ses	20
mentations, Levures, Sérums, Syn-	hydrates; par M. R. de Forcrand  — Sur le sulfate ferreux et ses hydrates;	20
thèse biochimique.	par M. R. de Forcrand	20
	- Métaphosphates ferreux et chromeux	
	par M. A. Colani	794
CHIMIE INORGANIQUE.	— Sur l'azoture de fer; par MM. G.	
	Charpy et S. Bonnerot	994
<ul> <li>Sur les chaleurs de formation et sur quelques autres propriétés des pro-</li> </ul>	Voir Aciers.	
tosulfures alcalins; par MM. $E$ .	Ge. — Extraction du germanium des	
Rengade et N. Costeanu 94	6 eaux de Vichy; par M. Jacques	0
Tiongado of the designation of the grant of	Bardet	1278
Al. — Voir Chimie analytique.	Gl. — Voir Poids atomiques.	
As. — Sur le point de fusion de l'arse-	H. — Influence catalytique du kaolin sur la combinaison de l'hydrogène	
nie; par M. R. Goubau	et de l'oxygène; par M. Jacques	
— Au sujet de la Note de M. R. Goubau	Joannis	501
sur le point de fusion de l'arsenic; par M. Pierre Jolibois		
Ba. — Voir Carbures, Co, Mn, Ni.	oxydes de cuivre et de nickel en	
Voir Chimie analytique.	présence d'un déshydratant; par	
C. — Voir Chimie organique.	M. E. Berger	1798
Cd. — Recherches sur le cadmium; par	Ir. — Sur les chlorures d'iridium; par	_
	M. Marcel Delépine	264
Cl. — Action du chloroforme sur les	- Sur le chloro-iridate et le chloro-	
sulfates métalliques. Méthode de	iridite de lithium; par M. Marcel	T0.76
préparation de chlorures anhydres;	Delépine	1276
par M. Auguste Conduché 118	K. — Sur la constitution du potassium- carbonyle; par M. A. Joannis	874
Voir $Cu$ ,	— Sur le tétroxyde de potassium; par	0)4
Co. — Bromuration du cobalt et du	M. de Forcrand	843
nickel en présence d'oxyde d'éthyle; par MM. F. Ducelliez et A. Raynaud. 200	a 1	
Cr. — Sur l'absorption d'acide carbo-	stabilité des peroxydes alcalins;	
nique de l'air par l'hydrate de	par M. R. de Forcrand	991
	72 La. — Action du brome sur les hy-	
- Métaphosphates ferreux et chro-	droxydes de lanthane et des	
meux; par M. A. Colani 79	didymes; par M. PhilipE. Brow-	
Voir Aciers.	ning	1679
Cu. — Sur l'oxydation et la réduction	Mn. — Sur la préparation des hydrates	
du cuivre; par M. Jacques Joannis. 180		1760
— Influence de l'agitation sur la disso-	de Forcrand	1700
lution du cuivre dans l'acide ni-	3535 TO TO 17	
trique; par M. Maurice Drapier 33 — Sur la chaleur de formation de quel-	et A. Raynaud	576
ques combinaisons du chlorure cui-	Voir Acides, Carbures, Cu, Fe.	- /
vrique avec le chlorure d'ammo-	Mo. — Préparation du métaphosphate	
nium; par MM. A. Bouzat et Ed.	de sesquioxyde de molybdène; par	
	M. A. Colani	499
- Sur les carbonates basiques de	N. — L'azote brut (azote + gaz rares)	
cuivre; par M. V. Auger 94	dans les mélanges gazeux naturels;	
Voir Chimie physique.	par MM. Charles Moureu et Adolphe	0.0
Di. — Voir La.	Lepape	839
F. — Le fluor dans les eaux douces;	Voir Chimie organique.	

	Pages.	1	Pages.
Ni. — Détermination du poids ato- mique du nickel; par MM. Œchsner		MM. Charles Moureu et Georges Mi-	
de Coninck et Gérard	1345	gnonac  — Sur le sous-azoture de carbone. Ac-	1395
- Sur la réduction du protoxyde de	40	tion de l'ammoniac et des amines;	
nickel et sur l'existence d'un sous-		par MM. Charles Moureu et Jacques-	
oxyde; par MM. Léo Espil et Paul		Ch. Bongrand	1092
Sabatier	668	Voir Acides organiques et leurs sels,	
<ul> <li>Bromuration du cobalt et du nickel en présence d'oxyde d'éthyle; par</li> </ul>		Alcaloïdes, Alcools, Amidure de	
MM. F. Ducelliez et A. Raynaud	2002	sodium, Amines, Bases organiques, Carbures d'hydrogène et leurs dérivés,	
Voir Aciers.		Chimie analytique, Catalyse, Cétones,	
0. — Voir Cu, H.		Ethers, Nitriles, Urée.	
P. — Voir Emission.			
Pb. — Sur les écarts de poids atomiques			
obtenus avec le plomb provenant de divers minéraux; par M. Maurice		CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.	
Curie	1676	- Sur le rôle et l'état du fluor dans	
- Sur le poids atomique du plomb de	10)0	l'économie animale; par M. Ar-	
la pechblende; par M. O. Hönig-		mand Gautier	159
schmid et M <sup>11e</sup> Stéphanie Horovitz.	1796	- Errata relatifs à cette Communica-	v
- Errata relatifs à cette Communica-		tion	38 <b>o</b>
tion S. — Action du chloroforme sur les	1948	— Dosage rapide de l'acide borique	
sulfates métalliques. Méthode de		normal ou introduit dans les sub- stances alimentaires; par MM. Ga-	
préparation de chlorures anhydres;		briel Bertrand et H. Agulhon	201
par M. Auguste Conduché	1180	- A propos du dosage de l'acide bo-	201
Voir Cl, Chimie analytique.		rique dans les substances alimen-	
Th. — Voir Poids atomique.		taires ou autres; par M. Jay	357
Ti. — Perfectionnement dans la prépa-		— Sur la teneur en acides gras et en	
ration de quelques métaux purs; par M. Maurice Billy	5 <sub>7</sub> 8	cholestérine des tissus d'animaux à	610
U. — Le sulfocyanure d'uranyle; par	370	sang-froid; par M <sup>He</sup> Jeanne Weill  — Dosage des acides monoaminés dans	642
M. Paul Pascal	1672	le sang; par M. L. Lematte	1379
- Revision du poids atomique de		- Analyse quantitative gravimétrique	70
l'uranium; par M. O. Hönigschmid.	2004	de l'urée dans l'urine; par M. R.	
Voir Absorption des radiations,		Fosse	1588
Acides.  Va. — Perfectionnement dans la pré-	ļ	— Sur le sucre du plasma sanguin; par	C -
paration de quelques métaux purs;		M. H. Bierry et M <sup>11e</sup> Lucie Fandard.  — Sucre protéidique du plasma san-	61
par M. Maurice Billy	578	guin; par MM. Henri Bierry et Al-	
Zr. — Sur deux combinaisons du chlo-	1	bert Ranc	278
rure de zirconium avec la pyridine;	_ [	— Sucre protéidique et sucre virtuel;	•
par M. Ed. Chauvenet	128	par M. Henri Bierry et M <sup>11e</sup> Lucie	
Voir Aciers, Chimie analytique, Mé- taux, Poids atomiques, Radioactivité.	1	Fandard	516
tutue, 1 otus utomiques, mantoaenville.		<ul> <li>Dosage des matières sucrées dans le foie; par M. H. Bierry et M<sup>me</sup> Z.</li> </ul>	
**************************************		Gruzewska	1828
CHIMIE ORGANIQUE.		- Teneur des tissus en lipoïdes et acti-	
		vité physiologique des cellules. Cas	
- Sur la constitution des chlorures de		de la régulation thermique; par	
cyanogène gazeux et liquide; par MM. V. Grignard et E. Bellet	457	MM. André Mayer et Georges Schaeffer	365
— Sur une nouvelle classe de substances	40)	- Contribution à l'étude de la consti-	303
azotées : les cétisocétimines; par	ļ	tution de la bile vésiculaire des bo-	

•	Pages.		Pages.
vidés et de sa partie lipoïde; par M. ChA. Rolland	1533	— Sur la pluralité des amidons; par M. Charles Tanret	1353
— Sur la cristallisation d'une oxyhémocyanine d'Arthropode; par MM. Ch.  Dhéré et A. Burdel	978	Recherches sur la composition de la scille : le principe toxique; par M. W. Kopaczewski  Sur la mobilité de la potasse dans les	1520
<ul> <li>Les Iois d'absorption de l'oxyde de carbone par le sang in vivo; par M. Maurice Nicloux</li> </ul>	363	tissus végétaux; par MM. L. Maquenne et E. Demoussy	1400
<ul> <li>Observations sur le fibrinogène et le plasma oxalaté; par MM. M. Piettre</li> </ul>	000	Sur le développement du bourgeon chez une plante vivace (Châtaignier)	
et A. Vila	637	commun); par M. G. André  — Sur la vitesse de l'hydrolyse et du déplacement par l'eau des matières	1517
CHIMIE PHYSIQUE.		azotées et minérales contenues dans les feuilles; par M. G. André Voir Alcaloïdes, Physiologie végétale,	1812
- Dosage physico-chimique des sulfates;	**	Vigne.	
par MM. A. Lassieur et André Kling.  — Oxydation du cuivre : influence de	487	Спікиксіє. — Voir <i>Biologie</i> .	
la température et de la pression; par M. Ernest Berger	1502	CHRONOMÉTRIE. — Sur un projet de « Mo- nument de l'heure »; par M. L. Le- cornu	. 18
radiations, Adsorption, Colloides, Combustion, Cryoscopie, Densités,	:	— Errata relatifs à cette Communication	152
Dynamique chimique, Equation ca- ractéristique des fluides, Equilibres		— Sur le cadran de 24 heures; par M. Ch. Lallemand.	753
chimiques, Indices de réfraction, Molécules, Oxydation, Photochimie,		- Errata relatifs à cette Communica-	907
Photographie, Pouvoir rotatoire, Radioactivité, Thermochimie.	•	tion  — Dispositif simple pour l'enregistrement des signaux horaires rythmés;	
CHIMIE VÉGÉTALE.		par M. Jules Baillaud	1780
<ul> <li>Étude des échanges gazeux et de la variation des sucres et glucosides</li> </ul>		thermiques; par M. J. Andrade	471
au cours de la formation des pig- ments anthocyaniques dans les fleurs de <i>Cobæa scandens</i> ; par		raux; influence des termes du second ordre; par M. Marcel Moulin — Influence de la raquette sur le déve-	1014
M. Edmond Rosé  — Influence du courant électrique continu sur l'absorption des substances	955	loppement concentrique des spiraux des chronomètres; par M. Marcel Moulin.	1111
nutritives par les plantes; par M. Chouchak	1907	<ul> <li>Sur la position du centre de gravité des spiraux munis de courbes termi- nales théoriques; par M. Marcel</li> </ul>	*/00
l'uréase dans le même végétal; par M. R. Fosse	1374	Moulin	1409
dans des fleurs ne formant pas d'an- thocyane, de pigments jaunes pou- vant être transformés en antho-		M. R. Bricard  — Sur les surfaces susceptibles d'être engendrées de plusieurs façons diffé-	. 110
cyane; par M. Raoul Combes  — Sur les matières azotées du moût de	272	rentes par le déplacement d'une courbe invariable; par M. Bertrand	مومو یہ یا
raisin; par M. R. Marcille	1199 l 8.)	Gambier263	1155

	Pages.		Pages.
— Sur les surfaces engendrées de deux		(équatorial d'Eichens de 0 <sup>m</sup> ,26 d'ou-	
manières différentes par le mou-		verture); par M. Esmiol	999
vement d'une courbe indéformable;	- 101	— Observation de la comète Kritzinger	
par M. M. L. Ballif	1484	(1914 a), faite à l'Observatoire de	
Coelentérès. — La formation du go-		Marseille au chercheur de comètes;	****
nophore chez Tubularia indivisa;	888	par M. Coggia	1000
par M. P. Benoît	000	tion	1136
la seconde expédition antarctique		— Éléments et éphémérides de la comète	1100
française (1908-1910); par M. Ch.		Kritzinger (1914 a); par M. P. Cho-	
Gravier	1369	fardet	1107
- Pæcilogonie pædogénésique chez		- Observations et remarques sur la	/
Chrysaora isoceles; par M. Edgard		comète Kritzinger (1914 a), faites	
Herouard	810	à l'Observatoire de Besançon avec	
Colloïdes. — Fluctuations de concen-		l'équatorial coudé; par M. P. Cho-	
tration dans une émulsion colloïdale;		fardet	1863
par M. René Costantin	1341	— Observations de la comète Zlatinsky	
Voir Emulsions.		(1914 b), faites à l'équatorial coudé	
Combustion. — Sur la combustion des		de l'Observatoire de Nice; par	
mélanges gazeux et les vitesses de		M. A. Schaumasse	1480
réaction; par M. Taffanel	42	Observations de la nouvelle comète	
- Les déflagrations en régime perma-		1914 b (Zlatinsky), faites à l'Obser-	
nent dans les milieux conducteurs;		vatoire de Besançon, avec l'équato-	- 400
par M. L. Crussard	125	rial coudé; par M. P. Chofardet	1483
- Limites d'inflammabilité et retard		- Observations de la comète Zlatinsky	
spécifique d'inflammation; par M. L. Crussard,	34o	(1914 b), faites à l'Observatoire de	1560
— Sur les limites d'inflammabilité du	040	Lyon; par M. J. Guillaume  — Observation de la comète b 1914	1300
grisou; par M. F. Leprince-Ringuet.	1793	(Zlatinsky), faite à l'Observatoire de	
— Sur l'inflammabilité des mélanges	-750	Marseille au chercheur de comètes;	
de grisou et de divers gaz; par		par M. Coggia	1647
M. Leprince-Ringuet	1999	COMMISSIONS. — MM Emile Picard et P.	• •
Comètes. — Sur la capture des comètes		Painlevé sont adjoints à la Commis-	
par Jupiter, par M. Fessenkoff	541	sion des Poids et Mesures	235
— Observations de la comète f 1913		- Prix Serres : MM. Bouchard, Perrier,	
(Delavan), faites à l'Observatoire de		d'Arsonval, Laveran, Delage, Dastre,	
Marseille (chercheur de comètes);		Henneguy	676
par M. Coggia	24	- Prix Jean-Jacques Berger: MM. de	
— Observations de la comète Kritzinger		Freycinet, Darboux, Gautier, Emile	c-c
(1914 a), faites à l'équatorial coudé		Picard, Carnot, Violle, Tisserand.	676
de l'Observatoire de Nice; par M. A. Schaumasse	007	— Commission chargée de présenter une Question de prix Alhumbert, pour	
- Éléments de la comète 1914 a (Krit-	997	l'année 1917: MM. Ph. van Tieghem,	
zinger); par M. Paul Bruck	997	Darboux, Lippmann, Gautier, Emile	
- Observations et calcul des éléments	997	Picard, d'Arsonval, A. Lacroix	676
paraboliques de la comète 1914 a		Commission chargée de présenter une	
(Kritzinger), faites à l'Observatoire		Question de grand prix des Sciences	
de Besançon; par M. P. Chofardet	998	physiques, pour l'année 1917 :	
- Observations de la comète Kritzinger		MM. Ph. van Tieghem, Gautier, Per-	
(1914 a), faites à l'équatorial coudé		rier, d'Arsonval, Guignard, Bouvier,	
de l'Observatoire de Lyon; par		A. Lacroix.	676
M. J. Guillaume	999	— Commission chargée de dresser la liste	
- Observation de la comète Kritzinger		des candidats à la place de Secré-	
faite à l'Observatoire de Marseille		taire perpétuel pour les Sciences	

	3	Pages. 1	<u> i</u>	ages.
	physiques, vacante par le décès de		Henneguy, Marchal, Grandidier,	
	M. Ph. van Tieghem: MM. Armand		Müntz, le Prince Bonaparte	395
	Gautier, Barrois, Guignard, Th.		- Prix Montyon, Barbier, Bréant, Go-	
	Schlæsing père, Perrier, Guyon	1478	dard, du baron Larrey, Bellion, Mège:	
	Commission du Fonds Bonaparte		MM. Bouchard, Guyon, d'Arsonval,	
	pour 1914 : M. le Prince Bonaparte,	-	Laveran, Dastre, CharlesRichet, Chau-	
	MM. Darboux, Violle, Villard;		veau, Guignard, Roux, Labbé, Hen-	
	MM. Perrier, Guignard, Haller;		neguy	466
	M. Adolphe Carnot	1479	— Prix Montyon (Physiologie expéri-	
	Grand prix des Sciences mathéma-		mentale), .Philipeaux, Lallemand,	
	tiques, Prix Francœur, Poncelet :		La Caze, Martin-Damourette, Pou-	
	MM. Jordan, Emile Picard, Appell,		rat: MM. Chauveau, Bouchard, d'Ar-	
	Painlevé, Humbert, Hadamard, Dar-		sonval, Roux, Laveran, Dastre, Hen-	
	boux, Boussinesq, Vi ille	394	neguy. Cette Commission est égale-	
	Prix Montyon, Fourneyron, Henri de		ment chargée de présenter une Ques-	
	Parville : MM. Boussinesq, Deprez,		tion de prix Pourat pour l'année	
	Léauté, Sebert, Vi ille, Lecornu, Schlæ-		1916	466
	sing, Haton de la Goupillière, Bertin.	394	- Prix Montyon (Statistique): MM. de	
_	Prix extraordinaire de la Marine, Plu-	_	Freycinet, Haton de la Goupillière,	
	mey: MM. Grandidier, Boussinesq,		Darboux, Emile Picard, Carnot,	
	Deprez, Léauté, Guyou, Sebert, Hatt,		Labbé, le Prince Roland Bonaparle.	466
	Bertin, Vieille, Lallemand, Lecornu.	394	- Prix Binoux, Histoire des Sciences:	
	Prix Pierre Guzman, Lalande, Valz,		MM. Ph. van Tieghem, Darboux,	
	Damoiseau, Janssen : MM. Wolf,		Grandidier, Emile Picard, Appell,	
	Deslandres, Bigourdan, Baillaud,		Bouvier, Bigourdan	466
	Hamy, Puiseux, Darboux, Lipp-		- Médaille Arago, Médaille Lavoisier,	
	mann, Emile Picard	394	Médaille Berthelot : MM. Appell,	•
	Prix Tchihatchef, Gay, Binoux, Dela-		E. Perrier, Darboux, Ph. van Tie-	
	lande-Guérineau : MM. Grandidier,		ghem	466
	Bassot, Guyou, Hatt, Bertin, Lalle-		- Prix Henri Becquerel, Gegner, Lan-	
	mand, Ph. van Tieghem, Perrier, le		nelongue, Gustave Roux, Trémont :	
	Prince Bonaparte. Cette Commission		MM. Appell, E. Perrier, Darboux,	
	est également chargée de présenter		Ph. van Tieghem, Emile Picard,	
	une Question de prix Gay pour		Zeiller	466
	l'année 1917	394	- Prix Wilde: MM. Ph. van Tieghem,	
	Prix Hébert, Hughes, Victor Raulin,		Darboux, Grandidier, Lippmann,	
	La Caze: MM. Lippmann, Violle,		Emile Picard, Guignard, Lacroix	538
	Amagat, Bouty, Villard, Branly,		— Prix Longchampt : MM. Chauveau,	
	Boussinesq, Emile Picard, Carpen-		Guignard, Roux, Prillieux, La-	
	tier	394	veran, Dastre, Mangin	538
	Prix Jecker, Cahours, Montyon (Arts		- Prix Saintour . MM. Ph. van Tieghem	
	insalubres), La Caze : MM. Gautier,		Armand Gautier, Guignard, Müntz,	
	Lemoine, Haller, Le Chatelier, Jung-		Roux, Bouvier, Termier	538
	fleisch, Moureu, Schlæsing, Carnot,		- Prix Henri de Parville (Ouvrage de	
	Maquenn3	395	Science) : MM. Appell, Edmond	
	Prix Fontannes: MM. Lacroix, Bar-		Perrier, Darboux, Ph. van Tieghem,	
	rois, Douvillé, Wallerant, Termier, De		Emile Picard, Armand Gautier,	
	Launay, Perrier, Zeiller, Bouvier	395	Aholphe Carnot	538
_	Prix Desmazières, Montagne, De		- Prix Houllevigne : MM. Darboux,	
	Coincy: MM. Guignard, Bonnier,		Lippmann, Armand Gautier, Emile	
	Prillieux, Zeiller, Mangin, Costantin,		Picard, Perrier, Violle, Deslandres	612
	Ph. van Tieghem, Perrier, Bouvier	395	- Prix Caméré : MM. Léauté, Carnot,	
	Prix Savigny, Cuvier, Thore: MM.		Humbert, Vieille, Le Chatelier, Car-	
	Ranvier, Perrier, Delage, Bouvier,		pentier, Lecornu	612

Prix Jérôme Ponti : MM. Emile Picard, Guignard, Zeiller, Bouvier, Maquenne, le Prince Bonaparte, Villard
quenne, le Prince Bonaparte, Villard
lard
— Prix Bordin (Sciences naturelles):  MM. Armand Gautier, Lacroix, Barrois, Le Chatelier, Termier, Moureu, De Launay
MM. Armand Gautier, Lacroix, Barrois, Le Chatelier, Termier, Moureu, De Launay
rois, Le Chatelier, Termier, Moureu, De Launay
De Launay
Congrès. — M. le Président de l'Association française du Froid invite l'Académie à se faire représenter au Troisième Congrès du Froid, qui se réunira à Reims du 15 au 20 octobre 1914
démie à se faire représenter au Troisième Congrès du Froid, qui se réunira à Reims du 15 au 20 octobre 1914
démie à se faire représenter au Troisième Congrès du Froid, qui se réunira à Reims du 15 au 20 octobre 1914
sième Congrès du Froid, qui se réunira à Reims du 15 au 20 octobre 1914
nira à Reims du 15 au 20 octobre 1914
Conservatoire des Arts et Métiers.—  Liste de candidats présentée par la section de Chimie pour la Chaire de Chimie appliquée aux Industries des chaux et ciments, céramique et verrerie  Leblanc fils
Liste de candidats présentée par la section de Chimie pour la Chaire de Chimie appliquée aux Industries des chaux et ciments, céramique et verrerie  — Sur le fonctionnement de l'arc alternatif à vapeur de mercure; par MM.  Eugène Darmois et Maurice Leblanc fils
section de Chimie pour la Chaire de natif à vapeur de mercure; par MM.  Chimie appliquée aux Industries des Eugène Darmois et Maurice Le- chaux et ciments, céramique et verrerie blanc fils
Chimie appliquée aux Industries des Eugène Darmois et Maurice Le- chaux et ciments, céramique et verrerie blanc fils
chaux et ciments, céramique et verrerie blanc fils
chaux et ciments, céramique et verrerie blanc fils
1º M. O. Boudouard; 2º M. Granger. 150
- Liste présentée par l'Académie à
M. le Ministre du Commerce et de l'Industrie : 1º M. Granger ; 2º M. O. CRISTALLOGRAPHIE.
Boudouard
- M. le Ministre du Commerce et de l'In- Sur les structures cristallines mises
dustrie invite l'Académie à lui pré- en évidence par la diffraction des
senter une liste de deux ou trois can-rayons Röntgen; par M. G. Friedel. 130
didats à la Chaire de Mécanique, va-
cante au Conservatoire des Arts et cristal solide; par M. Fréd. Walle-
et Métiers par le décès de M. Carlo rant1143
Bourlet
Liste des candidats à la Chaire de M. C. Gaudefroy 2006
Mécanique vacante au Conserva- Cristaux liquides. — Sur un brusque
toire des Arts et Métiers par le changement de la forme des cristaux
décès de M. C. Bourlet : 1º M. Bou-
langer; 2° M. Husson 923 tion moléculaire; par M. O. Leh-
Cosmogonie. — M. Pierre Duhem fait mann
vrage intitulé : Le Système du les cristaux liquides en voie de bour- Monde, Histoire des doctrines cosmo- geonnement (formes myéliniques);
logiques de Platon à Copernic 1754 par M. O. Lehmann 1100
Courant alternatif. — Sur la réso- Voir Minéralogie, Optique cristalline,
nance des harmoniques 3 des alter-  Polymorphisme, Pouvoir rotatoire,
nateurs triphasés ; par M. R. Swyn- Résistance.
gedauw 113
- Résonance des harmoniques 3 des
transformateurs en courant tri- CROISSANCE. — Les lois de croissance
phasé; par M. R. Swyngedauw 484 physique pendant l'enfance et l'a-
— Sur le contrôle de l'isolement d'un dolescence; par MM. G. Kimpflin 801
réseau triphasé à point neutre isolé; Crustacés. — Trochicola enterica nov.
par M. R. Swyngedauw 1500 gen. nov. sp., Eucopépode parasite
— Sur l'influence du montage des trans- formateurs triphasés dans les trans- formateurs triphasés dans les trans- 1528
formateurs triphasés dans les trans-   Robert Dollfus

i	Pages.	· P	ages.
- Essai de la diastase amylolytique du pancréas; par M. P. Macquaire	1289	drostatique; par M. Jules Roux  Expression des vitesses de transfor-	1506
- Présence simultanée de l'urée et de l'uréase dans le même végétal; par	J	mation des systèmes physico-chi- miques en fonction de l'affinité; par	
M. R. Fosse	1374	M.~R.~Marcelin	116
— Sur la thermorégénération de la		— Influence de la température sur les	
sucrase; par MM. Gabriel Bertrand	-155	vitesses de transformation des	
et M. Rosenblatt	1455	systèmes physico-chimiques; par	407
- Errata relatifs à cette Communica-	-608	M. R. Marcelin	40)
tion	1608	ou un solide et sa vapeur saturée;	
<ul> <li>Peut-on étendre la thermorégénéra- tion aux diverses diastases de la le-</li> </ul>		par M. R. Marcelin	1674
vure? par MM. Gabriel Bertrand et		- Remarques sur le mécanisme de la	10/4
	1823	réaction chimique; par M. Georges	
M. Rosenblatt Voir Synthèse biochimique.	1025	Baume	1177
Diélectriques. — Sur le pouvoir induc-		Voir Absorption des radiations.	**//
teur spécifique des liquides; par		DYNAMIQUE DES FLUIDES. — Sur la voix	
M. C. Gutton	621	chuchotée et en général l'écoule-	
— Propagation de l'électricité à travers	021	ment d'un fluide sous pression	
l'huile de paraffine; par M. G.		dans un capsulisme allant de zéro à	
Gouré de Villemontée	1414	à l'infini; par M. Henri Frossard	782
- Propagation de l'électricité à travers	-4-4	— Sur une loi expérimentale de l'écoule-	,
l'huile de paraffine; par M. G.		ment des gaz et de la vapeur à tra-	
Gouré de Vilemontée	1571	vers les orifices; par M. H. Parenty.	1973
Dissolution. — Voir Chimic inorga-	13/1	— Sur un régulateur du débit de l'eau	-37-
nique(Cu).		des rigoles et des réservoirs à ni-	
DYNAMIQUE CMIMIQUE. — Vitesse de		veau libre; par M. H. Parenty	1317
réaction dans les hydrogénations		Dynamos. — Sur une disposition de	,
catalytiques en présence de noir de		bagues ou de balais pouvant rem-	
platine; par M. G. Vavon	409	placer le collecteur dans les dynamos	
— Étude de la limite de quelques réac-	4-9	électriques; par M. H. Parodi	697
tions au moyen de la balance hy-		0.000 <b>q., p</b>	
ions at mojor to la balance ny	•		
	1	E	
Éclipses. — Observation de l'éclipse	ı	blique adresse ampliation du Décret	
partielle de Lune du 11 mars 1914,		approuvant l'élection de M. A.	
faite à l'Observatoire de Lyon;		Lacroix	1737
par M. J. Guillaume	776	— M. A. Lacroix adresse des remercie-	
- Observation de l'éclipse de Lune du		ments à ses confrères	1737
12 mars 1914 à l'Observatoire de		— M. Charles Richet est élu Membre de la	
Bordeaux-Floirac; par M. $F$ .		Section de Médecine et Chirurgie,	
Courty	776	en remplacement de M. Lucas-	
— Sur l'observation faite à Marseille de		Championnière	167
l'éclipse de lune du 11 mars 1914;		- M. le Ministre de l'Instruction pu-	
par M. Henry Bourget	777	blique et des Beaux-Arts adresse am-	
Elasticité. — Voir Chronométrie.		pliation du Décret qui porte appro-	
ÉLECTIONS. — M. A. Lacroix est élu Se-	ĺ	bation de l'élection de M. Charles	
crétaire perpétuel pour les Sciences	1	Richet	217
physiques, en remplacement de M.		- M. Vasseur est élu Correspondant	
Ph. van Tieghem	1646	pour la Section de Minéralogie en	_
M. le Ministre de l'Instruction pu-	,	remplacement de M. Gosselet	96

TABLE	ÞES	MATIÈRES.	2051
Pa	ges.		Pages.
<ul> <li>Errata relatifs à cette élection</li> <li>M. H. Parenty est élu Correspondant pour la Section de Mécanique, en remplacement de M. Duhem</li> </ul>	<ul><li>216</li><li>320</li></ul>	transports d'énergie à haute ten- sion; par M. André Blondel — Sur la production et l'effet des har- moniques supérieurs dans les trans-	453
<ul> <li>M. Emile Yung est élu Correspondant pour la Section d'Anatomie et Zoo- logie, en remplacement de M. E.</li> </ul>		ports d'énergie à haute tension; par M. André Blondel	<b>603</b>
<ul> <li>M. F. Becke est élu Correspondant pour la Section de Minéralogie, en</li> </ul>	922	tion — Analyse des réactions de l'induit dans les alternateurs; par M. <i>André</i>	
— M. Jacques Loeb est élu Correspondant	144	Blondel  — Sur la résistance des limiteurs de tension à intervalle explosif; par	
pour la Section d'Anatomie et Zoolo- gie, en remplacement de Lord Ave- bury	479	M. Swyngedauw.  — Au sujet de la propagation des surtensions sur une ligne électrique	
dant pour la Section d'Astronomie,	977	hétérogène; par M. André Léauté Voir Arc, Atome. Courant alternatif, Décharges. Diélectriques, Dynamos, Galvanomètre, Hydrologie, Ions, Magnétisme, Mécanique, Ondes hert- ziennes, Oscillographe, Photo-électri-	
ÉLECTRICITÉ. ÉLECTRICITÉ ATMOSPHÉRIQUE. — Sur un éclair en boule; par M. Albert		cité, Résistance, Téléphone, Thermo- électricité.	
	542	Embryogénie. — Sur les analogies de structure qui existent entre l'ovaire de certains Insectes (les Collem-	
ÉLECTROLYSE. — Sur le nickelage de l'aluminium; par MM. J. Canac	687	boles) et celui de certains Crustacés entomostracés (les Chirocéphales); par M. Lécaillon	280
et E. Tassilly  ÉLECTRON. — Sur les quantités minima d'électricité et l'existence de quan- tités (quanta) plus petites que la	119	Voir Anatomie vėgėtale. Émission. — Sur la détermination des pouvoirs émissifs dans l'infra- rouge; par M. Maurice Drecq	1010
charge d'un électron; par M. Félix	071	- Effets des variations de voltage sur l'intensité des radiations d'arc obtenues avec un dispositif alimenté par du courant alternatif; par	1019
Dima 15 ÉLECTROSTATIQUE. — Sur la mesure de potentiels électriques à distance	573	<ul> <li>MM. Maurice Hamy et Millochau</li> <li>Sur la répartition de l'énergie dans les raies D du sodium; par MM. R.</li> </ul>	1085
sans fil; par M. B. Szilard  Voir Ions. ÉLECTROTECHNIQUE. — Sur la résonance des harmoniques 3 des alter-	561	Ladenburg et F. Reiche  — Sur un rayonnement accompagnant l'oxydation du phosphore; par M. A. Blanc	1788 1492
nateurs triphasés; par M. Swynge-	113	- Le mécanisme du rayonnement lu- mineux et le quantum d'entropie; par M. Jacques Duclaux	1876
transformateurs en courant tri- phasé; par M. Swyngedauw	484	Émulsions. — Compressibilité osmo- tique des émulsions considérées comme des fluides à molécules	
transformateurs triphasés dans les	j	visibles; par M. Jean Perrin	1168

2002	,		
1	Pages.		Pages.
- Étude expérimentale de la compres-		par M. Gunther	853
sibilité osmotique des émulsions;		- Sur la théorie générale des systèmes	
		d'équations aux dérivées partielles;	
par M. René Costantin	1171		TT08
- Fluctuations de concentration dans		par M. Gunther	1108
une émulsion colloïdale; par M. René		Équations fonctionnelles. — Sur une	
Costantin	1341	équation fonctionnelle et les courbes	
Ensembles Sur un ensemble super-		à torsion constante; par M. W.	
posable avec chacune de ses deux		de Tannenberg	1486
		— Sur la série de Laplace; par M. TH.	
parties; par MM. E. Mazurkiewicz			~ /00
et W. Sierpinski	618	Gronsvall	1488
- Exemples de fonctions dérivées;		— Sur une équation fonctionnelle; par	
par M. Arnaud Denjoy	1003	M. C. Popovici	1866
ÉQUATION CARACTÉRISTIQUE. — Sur les		Équations intégrales. — Sur le noyau	
rapports entre le covolume $b$ et les		symétrique gauche dans la théorie	
constantes critiques; par M. L.	0.4	des équations intégrales; par M. Th.	0.12
Gay	34	Anghelutza	243
Équations différentielles. — Sur		<ul> <li>Sur l'évaluation approximative de la</li> </ul>	
les équations différentielles du pre-		plus petite valeur caractéristique	
mier ordre et du premier degré;		de quelques équations intégrales;	
par M. Jules Drach	926	par M. Ph. Franck	551
	920		
— Sur les intégrales quasi périodiques		— Sur l'application de la méthode de	
d'équations différentielles linéaires;		Fredholm aux marées d'un bassin	
M. Ernest Esclangon	1254	limité par des parois verticales; par	
- Sur certaines intégrales d'un sys-		M. F. Jager	616
tème de deux équations différen-		- Sur une formule directe pour la solu-	-
tielles ordinaires de premier ordre		tion d'une équation intégrale	
			1562
satisfaisant à des conditions ini-		d'Abel; par M. Patrick-J. Browne	
tiales singulières; par M. Alfred		- Errata relatifs à cette Communica-	
Rosenblatt	556	tion	1839
- Sur certaines extensions de la for-		<ul> <li>Sur les équations intégro-différen-</li> </ul>	
mule de Stokes; par M. E. Goursat.	26	tielles; par M. Ludwig Schlesinger	1872
— Sur les extensions de la formule de		Équilibres chimiques. — Étude de	
		l'équilibre entre le chlorure de	
Stokes, les équations de Monge-			
Ampère et les fonctions analytiques		plomb et le chlorure de potassium	•
de deux variables; par M. A. Buhl.	324	en solution aqueuse; par $\mathrm{M^{me}}$ $De$ -	
— Sur la forme intégrale des équations		massieux	183
de Monge-Ampère; par M. A. Buhl.	1005	<ul> <li>Étude de l'équilibre entre le chlorure</li> </ul>	
- Sur la méthode de Laplace; par		de plomb et le chlorure de sodium	
M. J. Darmois	546	en solution aqueuse; par Mme De-	
	Outo	massieux	702
— Sur quelques transformations de	2		•
Bäcklund; par M. J. Clairin	923	— Equilibre de carburation des aciers	
— Sur certains systèmes d'équations		dans les mélanges fondus de chlo-	
aux dérivées partielles du second		rure et de cyanure de potassium;	
ordre à deux variables indépen-		par M. A. Portevin	1025
dantes; par M. J. Clairin	1147		
— Sur les propriétés analytiques des	47	libre chimique; par M. A. Ariès	492
solutions des équations aux déri-		Voir Absorption des radiations, Syn-	•
vées partielles; par M. Maurice		thèse biochimiquē.	
Gevrey	1652	ERRATA 79, 152, 216, 292, 380, 752,	
- Sur l'intégration de certains sys-		907, 1136, 1388, 1608, 1735, 1839,	
tèmes d'équations différentielles;		1948, 2036.	
par M. E. Cartan	326	l	1
	320	l	
— Sur la théorie générale des systèmes		mesures dans l'espace fonctionnel;	
d'équations aux dérivées partielles;		par MM. $Ph$ . $Frank$ et $G$ . $Pick$	104

TABLE	DES	MATIÈRES.	2053
Pa	ges.		Pages.
— Sur l'évaluation des distances dans		lyseurs; par MM. JB. Senderens	Ü
l'espace fonctionnel; par M. G. Pick.	549	et Jean Aboulenc	58 I
— Évaluation d'intégrales doubles des		ETHERS-OXYDES. — Sur les éthers-	
fonctions convexes; par M. W.		oxydes du carvacrol; par MM. Paul	
Blaschke	778	Sabatier et A. Mailhe	608
- Nouvelles évaluations de distances dans l'espace fonctionnel; par	1	ETINCELLE. — Sur la résistance des	
35 777 77 77	149	limiteurs de tension à intervalle explosif; par M. Swyngedauw	055
- Sur une évaluation des potentiels;	1149	- L'étincelle oscillante comme source	255
	1982	économique de rayons ultraviolets;	
ÉTHERS-SELS. — Sur le processus de la	١	par M. J. de Kowalski	1337
saponification des éthers-sels et	1	- Sur les spectres d'étincelle de quelques	,
des amides par l'acide sulfurique		éléments dans l'ultraviolet extrême;	
	t 424	par MM. Léon et Eugène Bloch	1416
Equilibre à la température ordinaire	- 1	ÉTOILES. — M. A. Verschaffel adresse	
des formes énolique et aldéhydique		le Tome XII des Observations faites	
pour le formylsuccinate d'éthyle		à l'Observatoire d'Abbadia	315
et le formyléthylsuccinate d'éthyle;	_ ,	Évaporation. — Évaporation des li-	
par M. E. Carrière	1429	quides et des solides faiblement sur-	-1
l'acide acétique en présence de cata-		chauffés; par M. R. Marcelin Voir Capillarité.	1419
1		· ozz cupowa wo.	
-			
	F		
FATIGUE. — Cardiogrammes de fatigue;	_	Voir Levures, Sucres, Synthèse biochi-	
par M. Jules Amar	426	mique.	
— Les signes objectifs de la fatigue		FLORE TROPICALE. — Le genre Tanu-	
dans les professions qui n'exigent		lepis à Madagascar; par M. P.	
pas d'efforts musculaires; par M.		Choux	423
JM. Lahy  — Les effets comparés sur la pression	727	- Trois nouvelles espèces de Chlæna-	~ ~ c /
du sang de la fatigue phŷsique pro-		cées; par M. F. Gérard Fonctions. — Sur les zéros de la fonc-	1704
duite par une marche prolongée et		tion $\zeta(s)$ de Riemann; par MM. H.	
de la fatigue psychique résultant		Bohr et E. Landau	106
d'un travail d'attention; par M. J		— Sur les zéros de la fonction ζ(s) de	
M. Lahy	1913	Riemann; par M. GH. Hardy	1012
FERMENTS. — Contribution à l'étude		— Sur une propriété de la fonction $\xi(t)$	
d'une maladie des cidres appelée	İ	de Riemann; par M. B. Bouliguine.	1666
verdissement; par M. Warcollier	973	— Sur les zéros de la fonction ζ(s) de	
— Sur un ferment contenu dans les		Riemann; par M. RJ. Backlund	1979
caux, agent de déshydratation de		— Sur la fonction ζ(s) de Riemann; par	
la glycérine; par M. E. Voisenet	195	M. Harald Bohr	1986
- Nouvelles recherches sur un ferment		- Sur les fonctions abéliennes singu-	
contenu dans les eaux, agent de	İ	lières de trois variables; par MM. G.	0
déshydratation de la glycérine; par M. <i>E. Voisenet</i>	"3 /	Humbert et Paul Lévy	1609
- De la tyrosine cristallisée dans les	734	— Sur les fonctions de Green et de Neumann; par M. Paul Lévy	1008
fermentations microbiennes; par		— Observations au sujet d'une Note	1000
	1934	de M. Paul Lévy intitulée : « Sur les	
— Sur les ferments du lait chez les	354	fonctions de Green et de Neumann »;	
Touareg; par M. G. de Gironcourt	737	par M. J. Hadamard	1010
		264	
C. R., 1914, 1° Semestre. (T. 158.)	,	204	

C. R., 1914, 102 Semestre. (T. 158.)

Pages.	Pages.
<ul> <li>Formule d'interpolation pour la dé- rivée d'un polynome trigonomé-</li> </ul>	un intervalle; par M. Michel Fekete. 1256  — Nombre des changements de signe
trique; par M. Marcel Riesz 1152	d'une fonction dans un intervalle
— Sur les polynomes trigonométriques; par M. Frédéric Riesz 1657	et ses moments; par M. <i>Léopold Fejér</i>
— Sur une généralisation des polynomes	— Sur un problème de M. Baire; par
d'Hermite; par M. Angelesco 1770	M. N. Lusin 1258
- Observations sur une Communica-	— Sur les fonctions à singularités dis-
tion de M. Angelesco intitulée : « Sur une génération des polynomes	continues; par M. W. Goloubeff 1407 Fonds Bonaparte. — M. Bierry adresse
d'Hermite »; par M. Appell 1773	un Rapport relatif à l'emploi qu'il
— Sur une question concernant les	a fait de la subvention qui lui a été
fonctions entieres; par M. G. Polya. 330	accordée sur le Fonds Bonaparte
— Sur l'extension d'un théorème de	en 1912
Laguerre; par M. R. Jentszch 780  — Sur les points critiques des fonc-	M. Alphonse Labbé adresse un Rap- port sur l'emploi qu'il a fait de la
tions inverses des fonctions en-	subvention accordée sur le Fonds
tières; par M. A. Hurwitz 1007	Bonaparte en 1913 1405
— Sur la convergence des séries de fonc-	— M. J. Pellegrin adresse un Rapport
tions analytiques; par M. Georges Rémoundos	sur l'emploi qu'il a fait de la sub-
Rémoundos	vention accordée sur le Fonds Bonaparte en 1913 1559
formes dans un domaine; par	- M. R. Coquidé adresse un Rapport
M. Georges Rémoundos 929	sur l'emploi qu'il a fait de la subven-
— Sur une propriété des fonctions à	tion accordée sur le Fonds Bona-
nombres dérivés finis; par M. Ar- naud Denjoy99	parte en 1913
maud Denjoy	Congres.
par M. Ernst Lindelöf 245	Fusion. — Sur le point de fusion de
— Sur la meilleure approximation des	l'arsenic: par M. R. Goubau 121
fonctions analytiques possédant des singularités complexes; par M. Serge	— Au sujet de la Note de M. R. Goubau sur le point de fusion de l'arsenic;
Bernstein	par M. Pierre Jolibois 184
— Sur une généralisation d'un pro-	— Sur la chaleur de fusion des sels
blème de Tchébischeff et de Zolo-	hydratés et des hydrates en général;
tareff; par M. A. Pchéborski 619  — Sur une limite inférieure des change-	par MM. Ch. Leenhardt et A. Bou- tario
ments de signe d'une fonction dans	Voir Métaux. 474
and the first of the contract	
All the second of the second o	g i katawa Masa katik
and the state of t	
Car somography Vois Santhles hisshi	sente un exemplaire du Compte
GALACTOSIDES. — Voir Synthèse biochi- mique.	rendu des travaux effectués en 1913
GALVANOMÈTRE. — Microampèremètre	par le Service du Nivellement général
enregistreur à inscriptions photo-	de la France
graphiques et mesures qu'il permet	— Sur la compensation d'un quadrila-
d'effectuer; par M. Albert Turpain. 1411 Gaz rares. — M. Charles Moureu fait	tère; par M. F. La Porte 1667 GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — Les sables
hommage d'un Mémoire sur « Les	des Landes dans leurs relations avec
gaz rares des grisous » 1753	les terrasses de l'Adour. Contribu-
Voir Décharges, Poids atomique. Géodésie. — M. Ch. Lallemand pré-	tion à l'étude de leur origine et de leur âge: par M. J. Blayac.
GEODESIE III. On. Lunemana pre-	i teur aget par M. J. Dianac 1057

σ		E	20.000
Les anciennes nappes alluviales et	ages.	de Belley; par MM. Maurice Gi-	ages.
terrasses du Rhône et de l'Isère,	1	gnoux et Paul Combaz	1536
près de Valence; par M. de Lamothe.	1830	- Les anciennes nappes alluviales et	1300
Oscillations des lignes de rivage plio-	1000	terrasses du Rhône et de l'Isère,	
cènes du Roussillon; par M. O.		près de Valence; par M. de Lamothe.	1830
	144	- Sur les modifications apportées aux	1000
Mengel.	144		
- Sur les plages soulevées de la côte de	1706	nappes provençales par les mou-	0.7.7
l'Estérel; par M. Léon Lutaud  — Sur les relations entre la forme des	1726	vements alpins; par M. J. Repelin.	211
côtes du littoral méridional de		— Sur la constitution géologique de la partie septentrionale du départe-	
l'Angleterre et leur constitution			285
		ment du Var; par M. J. Repelin	203
géologique; par M. Robert César-	1132	- Sur les accidents secondaires qui ont affecté le massif autochtone de la	
Franck	1132		
		Lare, près la Sainte-Baume; par	526
tion géologique de l'île de Wight		M. J. Repelin	320
(Hampshire) et la forme de ses côtes,	0	— La zone des collines jurassiques de	-/
par M. Robert César-Frank	1728	Nans (Var); par M. Emile Haug	74
Voir Glaciers.		— La zone triasique de l'Huveaune;	2-9
		par M. Emile Haug	373
		— Sur la prolongation de la nappe des	
GÉOLOGIE.		Bessillons dans le sud-ouest des	
D. I		Alpes-Maritimes, jusqu'à la vallée	
- Prolongement oriental de la forma-		du Var; par MM. Léon Bertrand et	2-6
tion ferrugineuse du synclinal de		Antonin Lanquine	376
May (Calvados); par M. L. Cayeux.	1292	— Nouvelles observations sur la tecto-	
- Sur la présence de Calymmene Blu-		nique du sud-ouest des Alpes-	
menbachi Brongn. dans le Gothlan-		Maritimes; par MM. Léon Bertrand	- /60
dien de Bretagne; par M. F. Ker-	- 150	et Antonin Lanquine	1460
forne	1458	— Tectonique des environs de Castel-	
— Sur l'existence d'une florule carbo-		lane (Basses-Alpes); par M. Adrien	-0/0
nifère (westphalienne?) à Melesse	0-07	Guébhard	1040
(Ille-et-Vilaine); par M. T. Bézier.	202 I	— Sur la signification tectonique des	
- Horizons fossilifères nouveaux dans		plis du faisceau du littoral entre	/-
le Muschelkalk supérieur des envi-		Nice et Menton; par M. E. Maury	1942
rons de Bourbonne-les-Bains; par	+ 63°	Sur l'amplaur de la nanne de Mareles	
M. G. Gardet	1832	— Sur l'ampleur de la nappe de Morcles;	0.000
- Sur la coupe du Lias, de l'Infralias		par M. Maurice Lugeon	2029
et du Trias de Lorraine dans le son-		(province de Santander); par M.	
dage du Bois Chaté; par M. René	288	Louis Mengaud	143
Nicklès	200	— Sur la tectonique des environs d'In-	140
relations avec les terrasses de		fiesto, Arriondas et Rivadesella	
l'Adour. Contribution à l'étude de		(Asturies); par M. Louis Mengaud.	1381
leur origine et de leur âge; par M. J.		— La nappe de charriage du Montsech,	1001
0	1937	en Catalogne; par MM. Charles	
Blayac	1957	Jacob et Paul Fallot	1122
condaires superposées aux environs		Sur la tectonique des Pyrénées cata-	
de Vicdessos (Ariège); par M. Michel		lanes et la prétendue « nappe du	
Longchambon	1939	Montsech »; par M. Dalloni	1724
- Oscillations des lignes de rivages	- 308	Les schistes à goniatites de Guadal-	- /24
pliocènes du Roussillon; par M. O.		mez; par M. Jean Groth	525
Mengel	144	— La Sierra Morena; par M. Jean Groth.	1722
- Sur l'histoire des dernières glacia-	~ 44	— La tectonique de la Sierra Morena;	- / 22
tions rhodaniennes dans le bassin		par M. Jean Groth	1944
		A	- 377

	Pages		Pages.
<ul> <li>Sur la tectonique de la sierra de Ma-</li> </ul>	-	<ul> <li>Sur les courbes algébriques à torsion</li> </ul>	•
jorque (Baléares); par M. Paul		constante, de genre non nul; par	
Fallot	645	M. Gambier	321
- Sur la stratigraphie de la Sierra de		- Sur les courbes algébriques à torsion	
Majorque (Baléares); par M. Paul		constante, réelles et non unicursales;	
Fallot	817	par M. Gambier	613
- *************************************	,	— Sur la torsion géodésique des con-	
- Sur la géologie du djebel Filfila		tours fermés; par M. A. Buhl	1323
(Algérie); par M. L. Joleaud	283		1020
— Sur la determination orientale de	200	- Sur la courbure normale des con-	*0=0
		tours fermés; par M. A. Buhl	1978
la chaîne Numidique (Algérie); par	0 -	— Sur une méthode géométrique de for-	
M. L. Joleaud	1130	mation de quelques surfaces réglées	۰.
- Le Néocomien bathyal dans l'ouest		d'ordre supérieur; par M. K. Bartel.	1875
de l'Algérie; par M. Dalloni	1383	— Sur une propriété caractéristique	
— Sur la structure du Plateau des Beni		des surfaces à courbure totale néga-	
Mtir (Maroc central); par M. Louis		tive constante; par M. Ch. Platrier.	24
Gentil	146	- Sur une famille de systèmes triple-	
- Sur quelques renseignements nou-		ment orthogonaux; par M. E.	
veaux relatifs à la géologie et la		Keraval	238
pétrographie du Congo; par M. R.		- Sur les involutions n'ayant qu'un	
Tronquoy	2022	nombre fini de points unis, appar-	
- Sur l'Ouadaï; par MM. Azéma et		tenant à une surface algébrique; par	
Jamot	437	M. Lucien Godeaux	85 r
- Sur les terrains sédimentaires du	407	— Sur les surfaces algébriques doubles	
sud et de l'ouest de Madagascar;		ayant un nombre fini de points de	
	0.00=	diramation; par M. Lucien Godeaux.	1261
par M. J. Giraud	2027	— Sur les réseaux et les congruences	1201
Sun la Trian d'Ismidenan M. N. Anales	7/50	asymptotiques; par M. C. Guichard.	440
- Sur le Trias d'Ismid; par M. N. Arabu.	1459	- Sur certaines congruences spéciales	772
- Les horizons à Fusulinidés d'Alkasaka	]		
(Japon) comparés aux horizons à		de cercles et de sphères; par M. C.	TO/2
Fusulinidés de Chine et d'Indo-		Guichard	1247
Chine; par M. Jacques Deprat	209	— Sur les surfaces telles que les sphères	
- Sur la présence du Rhétien marin		osculatrices aux lignes de courbure	
avec charbon gras, sur la bordure		d'une série forment un système O	
occidentale du delta du Fleuve		ou un système 2I; par M. C. Gui-	0
Rouge (Tonkin); par M. J. Deprat.	815	chard	1967
- Les accidents tectoniques et les zones	•	Voir Cinématique.	
d'écrasement de la basse rivière		GLACIERS. — Sur les encoches du ver-	
Noire (Tonkin); par M. J. Deprat	1602	rou glaciaire; par M. E. Bénévent	742
<ul> <li>Les terrains paléozoïques et le Trias</li> </ul>	.	Glucosides. — Voir Synthèse biochi-	
dans la région de Hoa-Binh et de	-	mique.	•
Cho-Bo (Tonkin); par M. J. De-		Gonocoque. — Sur la résistance du	
prat	2024	gonocoque aux basses tempéra-	
Voir Géographie physique, Hydrologie,		tures; par MM. Auguste Lumière et	
Minéralogie, Nécrologie, Paléonto-	İ	Jean Chevrotier	139
logie, Pétrographie, Pétroles, Phy-		- Quelques considérations nouvelles	
sique du globe, Sismologie, Volcans.	- 1	à propos des cultures de gono-	
	ĺ	coques; par MM. Auguste Lumière	
-		et Jean Chevrotier	1287
Séométrie. — Sur les courbes à torsion	1	- Sur la vitalité des cultures de gono-	•
constante; par M. Gambier	97	coques; par MM. Auguste Lumière	
- Sur les courbes de Bertrand et les	"	et Jean Chevrotier	1820
courbes à courbure constante; par	ŀ	— A propos des vaccins antigonococ-	
M. Gambier	236	ciques; par M. E. Roux	235
	200	ordano bar are an reasons	200

— Traitement de la blennorragie par la méthode des virus-vaccins sensibilisés; par M. Louis Cruveilhier  GROUPES. — La Géométrie intrinsèque	1284	et la première proposition fonda- mentale de Sophus Lie; par M. G. Kowalewski	554
	H		
Histoire des Sciences. — M. Gauthier- Villars fait hommage à l'Académie d'un portrait de A. Cauchy — M. Alfred Rébelliau fait connaître à l'Académie que M <sup>me</sup> V <sup>ve</sup> Walter et sa famille ont offert à la Biblio- thèque de l'Institut un portrait de	167	M. Blaringhem	346
César-Maurice Despretz  Voir Cosmogonie.  Histologie. — Sur le chondriome du corps de Malpighi de l'œsophage;	1556	M. J. Boussinesq	1748
signification des filaments de Herx- heimer; par MM. Max Kollmann et Louis Papin	57	régulière d'un nombre quelconque m de côtés; par M. J. Boussinesq  — Sur la résistance hydrodynamique	1846
<ul> <li>La glande endocrine de l'intestin chez l'homme; par M. P. Masson</li> <li>La région auditive interne de l'organe de Corti; par M. Vasticar</li> </ul>	59 1208	dans le mouvement non uniforme; par M. Victor Valcovici Hydrologie.—Utilité des nappes phréa- tiques, pour les villes bâties sur les	683
<ul> <li>L'appareil de soutien de la région acoustique interne; par M. Vasticar.</li> <li>Les formations nucléaires de la cellule</li> </ul>	1280	terrasses alluviennes des vallées; par M. F. Garrigou  — Sur huit cartes hydrographiques de	73
auditive interne; par M. Vasticar  Sur quelques particularités de la fibre nerveuse des batraciens et sur les	1447	la région normande; par M. Henri Bresson	1045
soi-disant altérations de la gaine de myéline considérées comme condi- tionnant des changements d'excita- bilité des nerfs; par M. J. Nageotte	1447	res; par M. EA. Martel  — Sur les gouffres des formations tertiaires et la résurgence de Vertus	746
Houille: — Sur les dissolvants de la houille: par M. Léo Vignon  — Préparation synthétique d'un gaz de	1421	(Marne); par M. EA. Martel  — De l'importance du dosage des chlorures pour la surveillance et l'ap-	1463
houille; par M. Léo Vignon  — Hélium des grisous et radioactivité des houilles; par MM. Charles Mou-	1809	préciation des eaux d'alimentation; par M. F. Malméjac — Le manganèse dans quelques sources	650
reu et Adolphe Lepape  M. Charles Moureu fait hommage d'un Mémoire sur « Les gaz rares des grisous»	598 1753	du massif vosgien; par MM. F. Ja- din et A. Astruc	903
Voir Absorption.  Hybrides. — Sur la descendance des Haricots ayant présenté des cas de	- /00	et Fabre	1541
<ul> <li>xénie; par M. Jean Daniel</li> <li>Sur la production d'hybrides entre l'Engrain (Triticum monococcum L.) et différents Blés cultivés; par</li> </ul>	418	mann Voir Chimie analytique. Il ygiène. — Voir Aliments, Hydrologie, Technologie.	1631

Pages.	. Pages.
Hystérésis. — Sur les courants de plein et l'influence de l'hystérés par M. A. Defretin	-
I	
INDICE DE RÉFRACTION. — Étude de la dispersion des rayons ultraviolets par les corps organiques; par M. Victor Henri	1371 ec- ar 1930 o- 260 nt
ı. L	
LATITUDE. — Les variations diurnes de la latitude; par M. Jean Boccardi	909 s- ue ie 393 i; 396 k- r- H 1498 es ss H.
M	
MAGNÉTISME.  — Contribution à la réalisation de champs magnétiques élevés. Concentration des ampères-tours dans un très petit volume; par MM. H. Deslandres et A. Perot. 226  — Projet d'un électro-aimant susceptible de donner un champ magnétique de 100 000 gauss; par MM.  H. Deslandres et A. Perot. — Propriétés magnétiques des métau alcalins en combinaison; par M. Pascal. — Les propriétés diamagnétiques déléments suivent une loi périodique par M. Paul Pascal. — Les propriétés diamagnétiques de déléments suivent une loi périodique par M. Paul Pascal. — Les propriétés diamagnétiques de déléments suivent une loi périodique par M. Paul Pascal. — Les propriétés diamagnétiques de déléments suivent une loi périodique par M. Paul Pascal. — Les propriétés diamagnétiques de déléments suivent une loi périodique par M. Paul Pascal. — Sur le champ moléculaire et l'action magnétisante de Maurain; per M. Pierre Weiss. — Propriétés magnétiques des métau alcalins en combinaison; par M. Paul Pascal. — Les propriétés diamagnétiques de magnétiques des métau alcalins en combinaison; par M. Paul Pascal. — Les propriétés diamagnétiques de magnétiques de magnétiques des métau alcalins en combinaison; par M. Paul Pascal. — Les propriétés diamagnétiques de magnétiques de magnétiques de magnétiques des métau alcalins en combinaison; par M. Paul Pascal. — Les propriétés diamagnétiques de magnétiques de magn	on ar . 29 .x ul . 37

Transmission à l'homme et au singe

par M. Eugène-Louis Dupuy....

Voir Hystérésis.

 $ef \ll e \text{ is.}$ 

His llution analytique du problème resusq

	Pages.	[	Pages.
du typhus exanthématique par les		février 1914; par M. Philippe Fla-	
poux d'un malade atteint de fièvre		jolet	744
récurrente et par des lentes et poux		- Sur la prévision du temps; par	7-11
issus des précédents; par MM. Edm.		M. Gabriel Guilbert	. 1470
Sergent, H. Foley et Ch. Vialatte	964	- Sur un enregistreur de l'intensité	
- Des périodes de latence du Spirille		des chutes de pluie; par M. Ernest	
chez le malade atteint de fièvre		Esclangon	1467
récurrente; par MM. Edm. Sergent		Voir Electricité atmosphérique, Radio-	-407
et H. Foley	1926	activité,	
- Leprazellen et plasma zellen; par MM.	Ü		
R. Argaud et I. Brault	136	Morforn na Étudo aménimentele	
- Les spirilles de la fièvre récurrente		Molécules. — Étude expérimentale	
sont-ils virulents aux phases succes-		de la compressibilité osmotique des	
sives de leur évolution chez le pou?		émulsions; par M. René Costantin.	1171
Démonstration de leur virulence à		— Compressibilité osmotique des émul-	
un stade invisible; par MM. Charles		sions considérées comme des fluides	
Nicolle et Georges Blanc	1815	à molécules visibles; par M. Jean	00
- Essai de traitement de l'épilepsie dite	1013	Perrin	1168
essentielle par le venin de crotale;		Voir Emulsions.	
par MM. A. Calmette et A. Mézie	846		
	- 040	MICROBIOLOGIE.	
- Le tréponème de la paralysie générale			
par MM. C. Levaditi et A. Marie (de	- 5.5	- Entraînement et séparation de mi-	
Villejuif)	1595	crobes en suspension dans l'eau sous	
- Sur la pathogénie du choléra; par	ļ	l'influence d'un courant d'air; par	
M. H. Violle	1710	MM. A. Trillat et M. Fouassier	518
Voir Gonocoque, Pathologie.	ĺ	- Action du refroidissement sur les	
Mémoires présentés. — Sir William	}	gouttelettes microbiennes; par	
Ramsay signale le projet de ré-	ĺ	MM. A. Trillat et M. Fouassier	1441
forme du Calendrier proposé par	Ì	— Sur l'entraînement de germes mi-	
M. Alexandre Philip	85o	crobiens dans l'atmosphère par	
Métaux. — Sur les températures mi-	1	pulvérisation d'eau polluée; par	
nima de recuit; par MM. Hanriot et		M. L. Cavel	896
Lahure	262	— Expériences sur la vie sans microbes.	
- Sur l'écrouissage ascendant et de-	-	Élevage aseptique de cobayes; par	
scendant; par MM. Hanriot et La-	ŀ	MM. Michel Cohendy et Eugène	
hure	404	Wollman	1283
- Sur le revenu et le recuit après trempe		- Étude de l'action métabiotique des	
des alliages cuivre-étain et cuivre-		rayons ultraviolets. Production de	
zinc; par M. A. Portevin	1174	formes de mutation de la bactéridie	
- Sur l'influence du temps dans les dé-		charbonneuse; par M <sup>me</sup> Victor	
formations rapides des métaux; par		Henri	1032
M. Georges Charpy et André Cornu.	1969	— Action de l'uranium colloïdal sur le	
- Densité de quelques métaux à l'état	-3-3	bacille pyocyanique; par M. H.	
liquide; par MM. A. Jouniaux et		$Agulhon\ { m et\ M^{11e}}\ Th.\ Robert$	349
Paul Pascal	414	<ul> <li>Du pouvoir bactéricide considérable</li> </ul>	
- Errata relatifs à cette Communica-	7-7	du biiodure de mercure; par MM. H.	
tion	1608	Stassano et M. Gompel	1716
Voir Aciers.		Voir Gonocoque.	-
WETEODOL OOLD		1 granden . v a anno	
MÉTÉOROLOGIE.	_	MINÉRALOGIE.	
- Observations faites à l'Observatoire	- 1	<ul> <li>Un gisement d'iodargyrite en France;</li> </ul>	
de Lyon pendant l'ouragan du 22	1	par M. Georges Friedel	1811
		T	LULL

TABLE D	DES MATIÈRES.	2061
<ul> <li>Les zéolites du rio do Peixe (Brésil); par M. Albertos Betim Paes Leme.</li> <li>Sur la constitution minéralogique des Shetlands du Sud (Ile Déception); par M. E. Gourdon.</li> <li>Sur la constitution minéralogique des Shetlands du Sud; par M. E. Gourdon.</li> <li>Voir Cristallographie, Pétrographie, Phosphorescence.</li> <li>Mollusques. — Sur l'existence de spermatophores chez quelques Opisthobranches; par MM. Rémy Perrier</li> </ul>	tion propulsive. Vol plané et vol battu chez les oiseaux; par M. Fré- déric Houssay	1931 1931 1049 1055
<ul> <li>M. LE. Bertin présente la nouvelle édition de la Marine moderne</li> <li>NÉBULEUSES. — Sur le poids atomique du nébulium et la température de la nébuleuse d'Orion; par MM. Ch. Fabry, H. Bourget et H. Buisson</li> <li>— Mesures interférentielles de vitesses radiales et de longueurs d'onde dans la nébuleuse d'Orion; par MM. Ch. Fabry, H. Bourget et H. Buisson</li> <li>— Sur les poids atomiques des éléments des nébuleuses; par M. JW. Ni-</li> </ul>	abréviations employées pour décrire ces objets; par M. G. Bigourdan  NÉCROLOGIE. — M. le Secrétaire perpétuel annonce que la Notice sur Auguste Michel-Lévy, dont M. De Launay a donné lecture dans la séance du 8 décembre 1913, est en distribution	381 217 217 1245
	0	
— Sur un sondeur piézométrique; par	tions faites à l'Observatoire d'Abbadia	315 1389
adresse le Tome XII des Observa-	Blanc; par M. Maurice Hamy	1236

	Pages.		Pages.
Oiseaux. — Les caractéristiques des Oiseaux marins; par M. A. Magnan Voir Biologie. Ondes hertziennes. — Sur la propagation des ondes hertziennes le long d'un fil enroulé en hélice; par M. F. Bourcier	805	Voir Absorption des radiations, Astro- nomie, Chimie analytique, Emission, Longueur d'onde, Magnéto-optique, Optique géométrique, Photohimie, Physique mathématique, Rayons X, Réflexion, Réfraction, Résonance optique, Spectrès.	
- Influence de l'état de l'atmosphère sur la propagation et la réception des ondes hertziennes; par MM. R. Clarté et E. Rothé	699	Optique cristalline. — Du pouvoir rotatoire dans les cristaux biaxes; par M. Fred. Wallerant Voir Cristaux liquides, Polymorphisme.	91
OPTIQUE.  Optique géométrique. — Méthode pour le réglage d'une lunette en autocollimation; par M. G. Lippmann  — Nouveau dispositif de miroirs pour phares et autres projecteurs de lu-	88	OSCILLOGRAPHE. — Sur un oscillographe cathodique; par M. Alexandre Dufour	1339 1125
mière; par M. Edouard Cannevel	934   I		
PALÉONTOLOGIE.  — Sur les Rhinocéridés du bassin de		fère (westphalienne?), à Melesse (Ille-et-Vilaine); par M. T. Bézier	2021
Mayence; par M. F. Roman  — Sur l'origine de slames cunéiformes des molaires d'éléphants; par M. Sabba Stefanescu	1224	d'Algérie est le Trypanosoma souda- nense (Laveran); par M. A. Laveran. — Infection naturelle du rat et de la souris au moyen de puces de rat	96
Muschelkalk supérieur des environs de Bourbonne-les-Bains; par M. G. Gardet	1832	parasitées par Herpetomonas Pat- toni; par MM. A. Laveran et G. Franchini	45o
par M. Charles Depérst  Paléontologie végétale. — Relations des empreintes de Corynepteris avec les Zygopteris à structure conservée	1858 5	et G. Franchini	770 :
par M. Paul Bertrand  — Existence de nombreuses traces d'Algues perforantes dans les minerais	. 740 -	indien; par M. A. Laveran  — Sur le cycle évolutif chez les Myxosporidies; par M. Jivoin Georgévitch.  — Recherches sur l'évolution de l'Hypo-	. 190
de fer colithique de France; par M. L. Cayeux	. 1 <b>5</b> 39	derma bovis (de Geer) et les moyens de le détruire; par M. Adrien Lucet — Recherches sur l'évolution de l'Hypo	812 •
dien de Bretagne; par M. F. Kerforne	1458	derma bovis et les moyens de le détruire; par M. Adrien Lucet Voir Protozoairès.	

F	Pages.		ages.
Parthénogenèse. — La Parthénoge-	i	— Sur l'Ouadaï; par MM. Azéma et Ja-	/2
nèse rudimentaire chez le Faisan		mot	437
doré (Phasianus pictus L.); par		- Sur quelques renseignements nou-	
M. Lécaillon	55	veaux relatifs à la géologie et la pé-	
— Sur l'existence de phénomènes de	İ	trographie du Congo; par M. R.	
parthénogenèse naturelle rudimen-		Tronquoy	2022
taire chez le Crapaud commun	i	— Les latérites de Guinée; par M. A. La-	005
(Bufo vulgaris Laur.); par M. Lé-		croix	83 <b>5</b>
caillon	1928	- Nouvelles observations sur les roches	
- Sur l'existence d'un rythme pério-		éruptives du sud et de l'ouest de Ma-	~~ <b>~</b>
dique dans le déterminisme des	1	dagascar; par M. J. Giraud	1585
premiers phénomènes du dévelop-		Voir Minéralogie.	
pement parthénogénétique expé-		Pétroles. — Sur l'existence possible de	
rimental chez l'Oursin; par M. M.		gisements pétrolifères dans l'Indo-	
Herlant	1531	Chine française d'après les indices	
- Sur les phénomènes de parthéno-		toponymiques; par M. Paul Du-	
genèse naturelle rudimentaire qui		randin [850],	900
se produisent chez la Tourterelle		- Les rapports des gisements pétroli-	
rieuse (Turtur risorius Sws.); par	l	fères avec les transgressions et ré-	
M. Lécaillon	1714	gressions marines (Contribution à	
PATHOLOGIE Voir Anatomie patholo-		la recherche de l'origine des pé-	_
gique.		troles); par M. Jean Chautard	2031
PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — Essais d'im-		Phonographe. — Voir Acoustique.	
munisation de la Rose trémière		Phosphorescence. — Sur des calcites	
contre la maladie de la rouille		très phosphorescentes sous l'action	
(Puccinia Malvacearum Mont.); par		de la chaleur; par M. F. Pisani	1121
MM. Jakob Eriksson et Carl Ham-		Рнотосніміє. — Non-influence de l'oxy-	
$marlund \dots \dots$	420	gène sur certaines réactions photo-	
- Sur l'apparition de sores et de mycé-		chimiques; par MM. Marcel Boll et	
lium de rouille dans les grains de		Victor Henri	32
céréales; par M. Jacob Eriksson	1194	- Sur la phototropie des systèmes inor-	
- Sur l'efficacité des germes de rouille	Ť	ganiques; par M. José Rodriguez	
contenus dans les semences des		Mourelo	122
Graminées pour la propagation de la		— Sur la vulcanisation des solutions de	
maladie; par M. J. Beauverie	1196	caoutchouc par les rayons ultra-	
Voir Botanique.	_	violets; par MM. André Helbronner	
PÉTROGRAPHIE. — Sur la sédimentation		et Gustave Bernstein	1343
carbonatée et la genèse des dolo-		<ul> <li>Action des rayons ultraviolets mono-</li> </ul>	
mies dans la chaîne pyrénéenne;		chromatiques sur l'amylase et la	
par M. Michel Longchambon	131	lipase du suc pancréatique; par	
— Sur le rôle de la magnésie dans les		M. et M <sup>me</sup> Chauchard	1575
cycles sédimentaires; par M. Michel		— Action des rayons ultraviolets mo-	
Longchambon	267	nochromatiques sur les tissus. Me-	
- Sur la structure primitive des dolo-		sure de l'énergie de rayonnement	
mies pyrénéennes; par M. Michel		correspondant au coup de soleil;	
Longchambon	953	par MM. Victor Henri et Venceslas	
- Les phénomènes métarmophiques		Moycho	1509
à l'île de Sériphos (Archipel); par		— Sur les divers modes de photolyse	
M. ConstA. Ktenas	720	de l'acide oxalique par les rayons	
- Sur les relations pétrographiques		ultraviolets de différentes lon-	
existant entre l'île de Sériphos et		gueurs d'onde; par M. Daniel Ber-	
les formations environnantes; par		thelot	1791
M. Const. A. Ktenas	878	— Étude de la dispersion des rayons	
- Errata relatifs à cette Communication.	1735		
•		•	

	Pages.	t	Pages.
niques; par M. Victor Henri	1892	- L'accoutumance héréditaire aux	. 4500.
Рното-électriciçé. — Sur l'action sé-	_	toxiques, dans les organismes infé-	
lective des métaux dans l'effet		rieurs (ferment lactique); par	
photo-électrique; par M. G. Reboul.	477	M. Charles Richet	764
- Sur les vitesses initiales des électrons		- Du rôle des glandes surrénales dans	,
photo-électriques; par M. GA.		l'action des substances vaso-con-	
Dima	1573	strictives. Les substances vaso-	
Рнотоскарние. — Simplification du	•	constrictives indirectes; par M. E.	
procédé pour obtenir un cliché pho-	-	Gley	2008
tographique; par M. Ch. Gravier	400	— Culture des ganglions spinaux dans	2000
- Sur une réaction colorée présentée	•	du plasma hétérogène; par MM. G.	
par l'hydroquinone à l'état solide;		Marinesco et J. Minea	588
par M. Maldiney	1782	Oscillations rythmiques de la tonicité	300
Voir Astronomie.	- , - 2	des ventricules sur le cœur isolé de	
		lapin; par MM. H. Busquet et M.	
			2010
PHYSIOLOGIE.		Tiffeneau	2019
- De la décroissance, en fonction des		Voir Altitude, Anaphylaxie, Biologie,	
intensités d'excitation, du rapport	i	Venins. PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — De la survie	
de la période latente à la période			
totale d'établissement pour les sen-		des tissus végétaux après le gel; par	500
sations lumineuses; par M. Henri		M. W. Russell	508
Piéron	274	— Sur les modifications produites dans	
- Changement d'excitabilité des nerfs	2/4	la structure des racines et des tiges	
conditionné par une altération de		par une compression extérieure; par	
		M <sup>me</sup> E. Bloch	1701
leur gaine de myéline; par M. L., M <sup>me</sup> M. Lapicque et M. R. Legendre.	803	Physiothérapie. — Sur la variation des	
— Recherches sur l'excitabilité des	003	dépenses énergétiques de l'homme	
fibres pigmento-motrices; par Mile G.		pendant le cycle nycthéméral; par	- 0 -
	1016	M. J. Bergonié	961
Kænigs	1916	— De la répartition rationnelle des re-	
— Action sur certains organismes d'un		pas chez l'homme dans le cycle nyct-	
courant d'eau artificiel; par M. Ma-	884	héméral; par M. J. Bergonié	1079
- Variations de la ration alimentaire	004	Voir Biologie.	
et du poids du corps sous l'action			
du rayonnement solaire dans les		PHYSIQUE.	
diverses saisons. Nutrition par la		- De l'action de la pesanteur sur les	
chaleur; par M. Miramond de Laro-	586	mélanges gazeux, notamment dans	
quette	300	l'atmosphère terrestre; par M. G.	
		Gouy	664
par l'élévation de la température	732	- Sur un dispositif manométrique pour	004
extérieure; par M. Louis Lapicque  — Influence des climats et des saisons	752	l'étude des très petites déforma-	
	ŀ	tions du caoutchouc; par M. Le	
sur les besoins alimentaires; par	T00T	Bouchet	1495
M. E. Maurel	1201	Voir Absorption, Acoustique, Atome,	1493
— Tables des croissances comparées des nourissons élevés au sein et au		Capillarité, Chaleur, Electricité, Ma-	
biberon durant la première année		gnétisme, Optique, Physique biolo-	
de la vie; par MM. Variot et Fli-	1361	gique. Physique céleste. — Le Soleil et sa	
niaux  — De la non-accoutumance héréditaire	1901	chaleur. Sa contraction et sa durée;	
_		·	398
des microorganismes (ferment lac-		par M. Alex. Véronnet	Jyo
tique) aux milieux pe u nutritifs;	,	— Des causes explicatives de la cha-	-6/0
par M. Charles Richet	174	leur solaire; par M. Alex. Véronnet.	1649

, i	Pages.	P	ages.
Physique du globe. — Le refroidis-	_	sur la coloration des poils des lapins	
sement de la Terre; évolution et	ļ	et des cobayes; par M. S. Sécerov	1826
durée; par M. Alex. Véronnet	538	- Variations de la conductivité élec-	
- Essai d'une théorie physique de la		trique des humeurs de l'organisme;	
formation des océans et des conti-		par M. A. $Javal$	428
nents primitifs; par M. Emile Belot.	647	- Remarques sur la structure spec-	
- Sur l'état thermique de l'atmosphère;		trale des corps de la famille des	
par M. A. Boutaric	652	hémoglobines; par M. Fred Vlès	1206
_ Influence de la polarisation de la lu-		- Détermination photographique des	
mière diffusée par le ciel sur les		spectres de fluorescence des pig-	
valeurs obtenues pour la constante		ments chlorophylliens; par M. Ch.	
solaire; par M. A. Boutaric	1600	Dhéré	64
Physique mathématique. — Sur l'ap-		- Errata relatifs à cette Communica-	-
plication de la méthode de Ritz à	•	tion	152
certains problèmes de Physique		Voir Acoustique physiologique, Physio-	
mathématique et en particulier aux		logie, Sérums.	
marées; par M. F. Jager	1160	Physique végétale. — Recherches	
— Sur les équations aux dérivées par-	1100	_	
		sur les pigments des chromoleu-	5.0
tielles de l'équilibre limite d'un mas-		cites; par M. V. Lubimenko	510
sif sablonneux, compris entre deux		<del></del>	
surfaces à profil rectiligne : l'une,		Planètes. — Observation de l'occul-	
face postérieure d'un mur de sou-			
tènement; l'autre, surface supé-		tation de la planète Mars, du 30 mai	
rieure libre du massif; par M. E.	0.50	1914, faite à l'Observatoire de Lyon;	- 55a
Baticle	856	par M. J. Guillaume	1559
— Sur le problème des sphères pul-		- Les durées de révolution des satel-	
santes et la théorie de la gravitation;		lites d'un même système présentent	-
par M. A. Korn	932	entre elles une harmonie qui se tra-	
- Sur la théorie mathématique du		duit par le fait que leurs différences	
fonctionnement des lignes élec-		secondes successives sont dans le	
triques formées de deux tronçons		même rapport que les termes de la	
différents; par M. André Léauté	1334	progression: 1, 3, 9, 27, 81; par	
— Sur le problème des deux lignes élec-		$M. J. Delauney \dots$	1405
triques branchées en série; par		— Le problème des petites planètes;	
M. André Léauté	1989	par M. Louis Fabry	1481
- Rapport sur un Mémoire de M. Louis	-	PLIS CACHETÉS. — M. H. Parenty de-	
Roy intitulé : « Sur le mouvement		mande l'ouverture d'un pli cacheté	
des milieux visqueux et les quasi-		renfermant une Note « Sur la con-	
ondes »; par M. P. Duhêm	315	centration par le froid des extraits	
- Sur le mouvement à trois dimensions		végétaux liquides » et donne lec-	
des milieux visqueux indéfinis; par		ture de son contenu	900
M. Louis Roy	1158	Voir Aliments.	·
- Sur les quasi-ondes à trois dimen-		- M. A. Périgaud demande l'ouver-	
sions; par M. Louis Roy	1263	ture d'un pli cacheté contenant une	
— Diffusion de la lumière par un corps		« Note relative à un procédé séro-	
transparent homogène; par M. Léon		thérapique pouvant être lessayé	
Brillouin	1331	contre les cancers et contre d'autres	
Voir Calcul des probabilités.	1001	maladies infectieuses »	1769
Physique physiologique. — Sur le		Poids atomiques. — Densité et masse	- 709
pouvoir de pénétration des rayons		atomique du néon; par M. A. Leduc.	864
violets et ultraviolets au travers		— Applications des lois de transparence	504
des feuilles; par M. PA. Dan-	260	de la matière aux rayons X, à la	
geard	369	fixation de quelques poids ato-	
— De l'influence des rayon ultraviolets		l miques contestés : cas du thorium	

	rages.	}	rages.
et du cérium; par MM. Louis Be- noist et Hippolyte Copaux  — Application des lois de transparence de la matière aux rayons X, à la fivation de guegges poids etc.	689	— Sur un cas d'hermaphrodisme d'un Scyllium stellare L.; par MM. A. Vayssière et G. Quintaret	2013
fixation de quelques poids atomiques contestés : cas du glucinium; par MM. Louis Benoist et Hippolyte Copaux	859	Polymorphisme. — Sur les propriétés cristallographiques de la benzine bichlorée; par M. Fréd. Wallerant — Sur le polymorphisme du camphre par M. Fréd. Wallerant	385 597
nickel; par MM. Æchsner de Coninck	0.45	— Contribution à l'étude du polymor-	
et Gérard  — Sur les écarts de poids atomiques	1345	phisme; par M. Fréd. Wallerant Pouvoir rotatoire. — Du pouvoir ro-	1473
obtenus avec le plomb provenant de divers minéraux; par M. Mau- rice Curie	1676	tatoire dans les cristaux biaxes; par M. Fréd. Wallerant	91
— Sur le poids atomique du plomb de la pechblende; par M. O. Hönigschmid et M <sup>IIe</sup> Stéphanie Horovitz.	1796	taloïne et de la nataloïne; leurs transformations réciproques; par M. E. Léger	1189
— Errata relatifs à cette Communication. Voir Nébuleuses.	1948	— Influence des dissolvants sur l'acti- vité optique des éthers campho-	J
Poissons. — Sur les phases larvaires et la métamorphose des poissons apodes appartenant à la famille des	<u>.</u>	riques; par MM. J. Minguin et R.  Bloc	1273
Némichthydés; par M. Louis Roule  — Sur l'influence exercée sur la migration de montée du Saumon (Salmo salar L.), par la proportion d'oxy-	352	vité optique des camphorates de méthyle acides ortho et allo et camphorate neutre; par MM. J. Minguin et R. Bloc	1997
gène dissous dans l'eau des fleuves; par M. Louis Roule	1364	Voir Acides, Sucres.  PROTOZOAIRES. — Sur un nouveau Protiste du genre Dermocystidium para-	
dés; par M. Louis Roule  Sur les Athérinidés des eaux douces de Madagascar; par M. Jacques	1821	site de la Truite; par M. Louis  Léger	807
Pellegrin	432	Chatton	434
MM. L. Germain et L. Joubin	1452	phalopode; par M. Bernard Collin	891
•	F	{	
Radioactivité. — Sur la mesure de po- tentiels électriques à distance sans fil; par M. B. Szilard	561	<ul> <li>Sur une réduction de l'oxyde de car- bone par l'hydrogène provoquée par l'émanation du radium; par</li> </ul>	
<ul> <li>Sur un paratonnerre au radium; par</li> <li>M. B. Szilard</li> <li>Décomposition du gaz ammoniac sous</li> </ul>	695	M. Otto Scheuer  — Sur les propriétés électrochimiques du radium B et du thorium B; par	1887
l'action de l'émanation du radium et influence de la température sur les effets chimiques produits par les		M. Z. Klemensiewicz  Voir Poids atomiques.  RAYONS CATHODIQUES. — Voir Oscillo-	1889
rayonnements des corps radioactifs;	571	graphe,  BAYONS X — Vérifications nouvelles	

Pas	ges. į		ges.
des lois de transparence de la ma- tière aux rayons X, dans le cas spécial des complexes minéraux;		Réfraction. — Sur la réfraction astro- nomique; par M. Charles Arnaud Reptiles. — Propriétés venimeuse de	168
par MM. Louis Benoist et Hippolyte Copaux	559	la salive parotidienne d'une cou- leuvre aglyphe, Coronella austriaca  Laurenti; par M <sup>me</sup> Marie Phisalix.  Effets des venins sur la coagulation du sérum de cheval par le chauf-	1450
contestés : cas du thorium et du cérium; par MM. Louis Benoist et Hippolyte Copaux	689	RÉSISTANCE DES MATÉRIAUX. — Sur le calcul des efforts développés par le	1030
fixation de quelques poids atomiques contestés : cas du glucinium; par MM. Louis Benoist et Hippolyte Copaux	859	retrait du ciment dans les constructions en béton armé; par M. Charles Rabut	685
Röntgen; par M. M. de Broglie  — Observations fluoroscopiques par vision directe des spectres des	177	dans les constructions en béton armé; par M. <i>Considèrs</i>	1096
rayons de Röntgen; par MM. M. de Broglie et FA. Lindemann  — Sur l'obtention des spectres des rayons de Röntgen par simple pas-	180	armé. Application aux voûtes; par M. Considère  — Mesure du retrait, des efforts, de l'élasticité et de la résistance du	1550
sage des rayons incidents au tra- vers de feuilles minces; par M. M. de Broglie	333	béton dans les constructions en béton armé; par M. Considère RÉSISTANCE ÉLECTRIQUE. — Variations de résistance des cristaux et forces	1756
Sur les spectres des rayons de Röntgen, rayons émis par des anticathodes de cuivre, de fer, d'or; par M. M. de Broglie	623 907	électromotrices résiduelles; par M <sup>11e</sup> Paule Collet	1994
<ul> <li>Sur un nouveau procédé permettant d'obtenir très rapidement les spectres des rayons de Röntgen; par MM. M. de Broglie et FA. Lindemann</li> <li>Sur la spectroscopie des rayons sedaires émis hors des tubes à rayons</li> </ul>	944	peur de sodium sous l'excitation des raies D. Finesse des raies de résonance; par MM. L. Dunoyer et RW. Wood	1068
de Röntgen, et les spectres d'absorp- tion; par M. M. de Broglie  — Sur l'analyse spectrale directe par les rayons secondaires des rayons	1493	nesse des raies de résonance »; par MM. L. Dunoyer et RW. Wood  — La résonance optique de la vapeur de	1265
de Röntgen; par M. M. de Broglie  RÉFLEXION.—Sur la loi de la réflexion de lumière par les substances mates; par M. B. Fessenkoff	1785	des raies D; par MM. RW. Wood et L. Dunoyer	1490
раг м. Д. г езгенко//	12)	· 1	

Pag	ges.		Pages.
— Sur la convergence absolue des séries		troit de Cook (Nouvelle-Zélande);	Ŭ
trigonométriques; par M. Serge	ee-	par M. de Montessus de Ballore	1835
Bernstein	66 r	— Sur les effets, en Portugal, du mé-	
et leur application à la série de		gaséisme du 1 <sup>er</sup> novembre 1755; par	
	667	M. Pereira de Sousa	2033
— Sur une propriété des polynomes de	664	Soleil. — Observations du Soleil, faites	
	864	à l'Observatoire de Lyon, pendant	
— Sur la série de Laplace; par M. TH.	004	le quatrième trimestre de 1913;	
	488	par M. J. Guillaume	544
— Sur la convergence des séries procé-	100	— Observations du Soleil, faites à l'Observatoire de Lyon, mandant le	
dant suivant les polynomes d'Her-		servatoire de Lyon, pendant le pre-	
mite ou les polynomes analogues plus	ĺ	mier trimestre de 1914; par M. J.	-0.00
généraux; par MM. P. Appell et J.	- 1	Guillaume	1648
	381	— Sur le spectre de la chromosphère;	
— Sur un développement en série des	,,,,	par MM. P. Salet et Millochau	1000
puissances d'un polynome; par	- 1	Sur la recherche expérimentale d'un	
	555	champ électrique solaire; par M. H.	
- Sur la relation entre certaines mé-	,33	Deslandres	1137
thodes pour la sommation d'une sé-	- 1	Voir Physique du globe, Spectroscopie	1398
rie divergente; par M. Charles-N.	İ	astranomique,	
15	74 :	Solennités scientifiques. — M. Léo	
- Sur les séries de facultés; par M. N	7+	Vignon fait part de l'inauguration	
13 31 · 1 · 1	52	d'une plaque commémorative de	
- Sur les séries de facultés et les mé-	.32	l'élection de MM. Guy et Depéret	- 220
thodes de sommation de Cesàro et	ı	- M. Ch. Depéret invite l'Académie à se	1558
1 M TO 1 25 22 22 22 22 22 22 22 22 22 22 22 22	25	faire représenter à l'inauguration du	
Sérums Inactivation des sérums parla	_	monument d'Ampère, à Poley-	
chaleur. L'alexine ou complément	- 1	mieux	
est constituée par l'union de deux	l	Spectroscopie. — Sur les spectres d'étin-	1770
complexes, l'un formé par les savons	J	celle du nickel et du cobalt dans	
de soude du sérum unis à la globuline	ı	l'ultraviolet extrême; par MM. Léon	
(portion médiane du complément),	- 1	et Eugène Bloch	784
l'autre par les savons de cholestérine	İ	— Sur les différents spectres du mercure,	704
unis à l'albumine (portion terminale		du cadmium et du zinc; par M. $J$ .	
du complément); par M. J. Tissot 15:	25	de Kowalski	788
- Mécanisme de l'inactivation des sé-		Voir Absorption, Physique physiolo-	,00
rums par dialyse. Conditions qui ré-		gique, Ultraviolet, Rayons X.	
gissent la dissociation des savons	- [:	SPECTROSCOPIE ASTRONOMIQUE. — Sur	
dans le sérum; par M. J. Tissot 170	07	l'emploi du prisme objectif à la dé-	
- Rôle de la dissociation des savons		termination des vitesses radiales;	
dans le mécanisme de l'inactivation	ı	par M. Maurice Hamy	81
des sérums par addition de sels,	-	- Sur l'inclinaison des raies spectrales	
d'acides dilués, d'acide carbonique		et l'accélération équatoriale de la	
ou de globuline; par M. J. Tissot 192	23	rotation solaire; par M. Georges	
Sismologie. — Sur la distribution mon-		Meslin	1560
diale de la sismicité; par M. de Mon-	İ	voir iveouteuses, Solett.	•
tessus de Ballore	<b>έο</b>   δ	STATISTIQUE. — Sur huit cartes hydro-	
- Sur les phénomènes lumineux ayant		graphiques de la région normande;	
accompagné le tremblement de terre	-	par M. $HenriBresson$	1045
de la Rauhe Alb, le 16 novembre	15	Sucres. — Sur la constitution de l'ho-	•
1911; par M. de Montessus de Ballore. 74		monataloïne et de la nataloïne; par	
- Sur l'origine épirogénique probable	-	M. E. Léger	185
des tremblements de terre du dé-	l -	- Les isomères optiques de l'homona-	

C. R., 1914, 1° Semestre. (T. 158.)

I	Pages. 1	ages.
M. Thadée Peczalski	TRIGONOMÉTRIE. — Nouvelles Tables trigonométriques fondamentales; par M. H. Andoyer	966 241 134
	U	
ULTRAVIOLET. — L'étincelle oscillante comme source économique de rayons ultraviolets; par M. J. de Kowalski	Indice de réfraction, Photochimie, Physique physiologique. URÉE. — Analyse quantitative gravimétrique de l'urée; par M. R. Fosse.  — Sur l'activité chimique du xanthydrol et son application au dosage de l'urée; par M. R. Fosse	1076 1432
	V	
Vaccins. — Sur la vaccination antityphique par voie gastro-intestinale; par MM. Auguste Lumière et Jean Chevrotier	Viscosité. — Voir Physique mathé- matique. Volcans. — L'exhalaison du Kilauea en 1910; par M. Albert Brun	881 1192 149
créées par des tailles d'époques dif-	${f z}$	-
ZOOLOGIE.  — Sur les Siboglinidæ type nouveau d'Invertébrés recueilli par l'expédition du Siboga; par M. Maurice	Caullery	2014

## $\mathbf{A}$

MM.	Pages.	MM.	Pages.
ABELOUS (JE.) et SOULA (C.)	·	sur la cycloïde sphérique », et « Sur	
Modification du chimisme cérébral		les mesures dynamique et statique	
dans l'anaphylaxie	1817	d'un même frottement »	2035
- Sur les modifications des urines dans	•	ANDRÉ (G.). — Sur le développement	
l'anaphylaxie	1918	du bourgeon chez une plante vivace	
ABOULENC (JEAN) et SENDERENS	Ů	(Châtaignier commun)	1517
(JB.). — Éthérification de la glycé-		— Sur la vitesse de l'hydrolyse et du dé-	
rine par l'acide acétique en pré-		placement par l'eau des matières	
sence de catalyseurs	581	azotées et minérales contenues dans	
ACADÉMIE ROYALE DES SCIENCES		les feuilles	1812
DE BERLIN (L') annonce qu'elle		ANGELESCO. — Sur une généralisation	
a nommé M. Diels président et M.		des polynomes d'Hermite	1770
Waldeyer vice-président du Comité		ANGHELUTZA (TH.) Sur le noyau	
de l'Association internationale des		symétrique gauche dans la théorie	
Académies	538	des équations intégrales	243
AGULHON (H.) et BERTRAND (GA-	-	ANGOT (Alfred). — Valeur des élé-	
BRIEL) Dosage rapide de l'acide		ments magnétiques à l'Observa-	
borique normal ou introduit dans		vatoire du Val-Joyeux au 1 <sup>er</sup> janvier	
les substances alimentaires	201	1914	76
AGULHON (H.) et ROBERT (M11e TH.).		APPELL (PAUL). — Observations sur	
- Action de l'uranium colloïdal sur		une Communication de M. Angelesco	
le bacille pyocyanique	349	relative aux polynomes d'Hermite.	1773
ALBERT DE MONACO (S. A. S. LE		- M, le Vice-Président fait connaître	
PRINCE). — Sur la troisième cam-		à l'Académie l'état où se trouve	
pagne de l'Hirondelle II (26e de la		l'impression des Recueils qu'elle	
série complète)	r474	publie et les changements sur-	
AMAGAT (EH.) est élu membre de la		venus parmi les Membres et les	
Commission chargée de juger le		Correspondants pendant le cours de	
concours des prix Hébert, Hughes,		l'année 1913	13
Victor Raulin, La Caze	394	— Discours prononcé en prenant pos-	
AMAR (Jules) Cardiogrammes de fa-		session du fauteuil de la Présidence.	-
tigue	426	— M. le <i>Président</i> annonce à l'Académie	
ANDOYER (H.). — Nouvelles Tables		la mort de Sir David Gill, Corres-	
trigonométriques fondamentales	241	pondant pour la Section d'Astro-	•
ANDRADE (J.). — Étude de nouvelles		nomie	217
méthodes de compensation et quel-		— M. le <i>Président</i> annonce à l'Académie	
ques ajustages thermiques	471	le décès de M. Suess, Associé étranger.	
- Adresse deux Notes intitulées : « Sur		- Fait l'éloge funèbre de M. Ph. van	
une classe de courbes gauches et		Tieghem, Secrétaire perpétuel, dé-	

MM,	Pages.	MM.	Pages.
cédé Est élu membre des Commissions	1229	cement de l'équilibre chimique ARMELLINI (G.).—Sur la solution ana-	492
chargées de juger les concours : du		lytique du problème restreint des	
Grand Prix des Sciences mathéma-	_	trois corps	253
tiques, des prix Francœur, Poncelet.	394	— Un théorème général sur le problème	
- Du prix Binoux (Histoire des Sciences).	466	des n corps	68o
Des médailles Arago, Lavoisier, Berthelot	466	— Le problème des deux corps de masses	~~~
- Des prix Henri Becquerel, Gegner,	400	variables	1565
Lannelongue, Gustave Roux, Tré-		tion astronomique	168
mont	466	ARNOUX (René) adresse une Note inti-	100
- Du prix Henri de Parville	538	tulée : Sur l'impossibilité du vol	
- M. le Président souhaite la bienvenue		humain	595
à M. P. Duhem, Membre non résident.	529	ARSONVAL (D') est élu membre des	- 5-
- M. le Président annonce à l'Académie		Commissions chargées de juger les	
qu'en raison des fêtes de Pâques, la		concours: des prix Montyon, Bar-	
séance du lundi 13 est remise au		bier, Bréant, Godard, du baron Lar-	
mardi 14 avril	985	rey, Bellion, Mège	466
- M. le <i>Président</i> annonce à l'Académie qu'en raison des fêtes de la Pente-		— Des prix Montyon (Physiologie expé-	
côte, la séance du lundi 1er juin est		rimentale), Philipeaux, Lallemand,	
renvoyée au mardi 2 juin	1473	La Caze, Martin Damourette, Pourat	466
- Fait hommage à l'Académie du Rap-	14/5	— Du prix Serres	676
port de M. Walther von Dyck sur		- Est élu membre des Commissions	0,0
l'Enseignement des Sciences mathéma-	l	chargées de présenter une question :	_
tiques, naturelles et techniques dans		de prix Pourat pour 1916	466
les écoles supérieures	1064	— De prix Alhumbert, de Grand Prix	-
APPELL (PAUL) et BEGHIN font hom-		des Sciences physiques	676
mage à l'Académie d'un article de		ASTRUC (A.) et JADIN (F.). — Le	
l'édition française de l'Encyclopédie		manganèse dans quelques sources	
des Sciences mathématiques relatif à 1'Hydrodynamique	000	du massif vosgien	903
APPELL (Paul) et KAMPÉ DE FÉ-	920	AUBRY (A.) et BOURQUELOT (Em.).  — Influence du titre alcoolique sur	
RIET (J.).—Sur la convergence des	-	la synthèse biochimique de l'éthyl-	
séries procédant suivant les po-		glucoside z et du propylglucoside z.	70
lynomes d'Hermite ou les polynomes		AUBRY (A.) et HÉRISSEY (H.). —	,,
analogues plus généraux	381	Synthèse biochimique du méthyl-	
APPELL et LAMBERT font hommage	1	galactoside z	204
d'un article de l'édition française		AUGER (V.). — Sur les carbonates ba-	
de l'Encyclopédie des Sciences mathé-	ļ	siques de cuivre	944
matiques relatif aux fonctions sphé-		AZAMBUJA (L. D') et DESLANDRES.	
riques ARABU (N.). — Sur le Trias d'Ismid	657	— Étude précise du deuxième	
ARGAUD (R.) et BRAULT (I.).	1439	groupe de bandes de l'azote dans le champ magnétique. Reconnaissance	
Leprazellen et plasmazellen	136	de la nature des déplacements	153
ARIÉS (A.). — Sur les lois du dépla-		AZÉMA et JAMOT. — Sur l'Ouadaï	437
•		•	7-7
	<del>.</del>		
	Ŀ	5	
BACKLUND (RJ.). — Sur les zéros de	1	David Gill	217

la fonction ζ (s) de Riemann..... 1979

— Est élu membre de la Commission chargée de juger le Concours des

MM.	Pages.		Pages.
prix Pierre Guzman, Lalande, Valz,		(L.). — Étude calorimétrique du	
Damoiseau, Janssen	394	système eau-monométhylamine	629
BAILLAUD (Jules). — Dispositif simple		- Errata relatif à cette Communication.	824
pour l'enregistrement des signaux		BAUER (ÉDOUARD). — Action de l'ami-	
horaires rythmés	1780	dure de sodium sur quelques dicé-	
BAILLAUD (René). — Sur un astrolabe		tones 1.5	168o
photographique	1249	BAUER (ÉDOUARD) et HALLER (A.).	
BALDIT (Albert). — Sur un éclair en		- Synthèse au moyen de l'amidure	
boule	1542	de sodium. Préparation de cétones	
BALLAND (JAF.). — Le retour au		allylés dérivés des alcoylacétophé-	
pain de ménage	188	nones et de la pinacoline	825
— Sur la baisse du gluten des farines	1103	— Action de l'amidure de sodium sur les	
		allyldialcoylacétophénones.Méthode	
BALLIF (L.). — Sur les surfaces engen-		générale de synthèse des trialcoyl-	
drées de deux façons différentes par		pyrrolidones	1086
le mouvement d'une courbe indéfor-			1000
mable	1484	BAUME (Georges). — Remarques sur le	T T 777
BANCELIN (J.). — Mesure absolue de		mécanisme de la réaction chimique.	1177
coefficients d'adsorption		BAYEUX (RAOUL) et CHEVALLIER	
BARBIER (PH.) et LOCQUIN (R.). —		(PAUL). — Dosages comparatifs de	
Sur la constitution du linalol		l'oxygène et de l'acide carbonique	
BARDET (JACQUES). — Extraction du		des sangs artériel et veineux à Paris,	- 70
germanium des eaux de Vichy		à Chamonix et au mont Blanc	958
BARRE (M.). — Sur quelques chro-		— Recherches comparatives sur la con-	
mates doubles		centration du sang artériel et du	
BARROIS est élu membre des Commis-		sang veineux à Paris, à Chamonix et	
sions chargées de juger les con-		au mont Blanc, par l'étude réfrac-	
cours : du prix Fontannes		tométrique du sérum	1522
- Du prix Bordin (Sciences naturelles)		BAZY prie l'Académie de vouloir bien	
- Est élu membre de la Commission	1	le compter au nombre des candi-	
chargée de dresser la liste des can	-	dats à la place vacante, dans la Sec-	
didats à la place de Secrétaire per	-	tion de Médecine et Chirurgie, par le	
pétuel vacante par le décès de	3	décès de M. Lucas-Championnière	23
M. Ph. van Tieghem	. 1478	- Est présenté en seconde ligne pour	
BARTEL (K.) Sur une méthode géo-	-	la place vacante, dans la Section	
métrique de formation de quelque	S	de Médecine et de Chirurgie, par	
surfaces réglées d'ordre supérieur.	. 1875	le décès de M. Lucas-Championnière.	150
BASSOT est élu membre des Commis		BEAUCHAMP (PAUL DE) L'évolu-	
sions chargées de juger les Con		tion et les affinités des Protistes du	
cours : du prix extraordinaire de		genre Dermocystidium	1359
la Marine, du prix Plumey		BEAUVERIE (J.) Sur le chondriome	•
- Des prix Tchihatchef, Gay, Binoux		des Basidiomycètes	798
Delalande-Guérineau		- Sur l'efficacité des germes de rouilles	,,
BATAILLON (E.) Un réactif de l'ac		contenus dans les semences des Gra-	
tivation et de la fécondation su		minées pour la propagation de la	
les œufs de Batraciens dépouillé		maladie	1196
de leur gangue par le cyanure			
BATICLE (E.). — Sur les équations aux		la Section de Minéralogie, en rem-	-
dérivées partielles de l'équilibr		placement de M. Rosenbusch	1144
limite d'un massif sablonneux, com		BEGHIN (H.) et APPELL (Paul)	
pris entre deux surfaces à profil rec		font hommage d'un article de l'édi-	
tiligne, l'une, face postérieure d'un		tion française de l'Encyclopédie des	
mur de soutènement, l'autre, surfac		Sciences mathématiques relatif à	
supérieure libre du massif			
BAUD (E.), DUCELLIEZ (F.) et GAN		BELIN (MARCEL). — De l'action des	
· ·	_	· Dilli (Mandall).	'

MM.	Pages	. ; MM.	Dage
substances oxydantes sur les toxines		BERTIN (LE.). — Calcul de l'augmen-	Pages
in vivo	966	tation du chargement ou de la	
BELLET (E.) et GRIGNARD (V.). —		vitesse pouvant être obtenue par	
Sur la constitution des chlorures de		l'accreignement de dimension	
cyanogène gazeux et liquide		l'accroissement de dimensions des	
BELOT (Émile). — Essai d'une théorie	45	navires	1049
physique de le fermetie d'		- Errata relatif à cette Communication.	1136
physique de la formation des océans	_	- Présente la nouvelle édition de la	
et des continents primitifs	647		1404
BÉNÉVENT (E.). — Sur les encoches		- Sur l'instabilité dont les paquebots	
du verrou glaciaire	742		1545
BENOIST (Louis) et COPAUX (Hip-	-	- Est élu membre des Commissions	2040
POLYTE). — Vérifications nouvelles		chargées de juger les Concours : du	
des lois de transparence de la matière		prix Montyon, Fourneyron, Henride	
aux rayons X, dans le cas spécial		Panvilla Panvilla	0.4
des complexes minéraux	<b>55</b> 9	Parville	394
- Application des lois de transparence	339		
de la matière aux rayons X, à la fixa-		du prix Plumey	394
tion de quelques meide et en		- Des prix Tchihatchef, Gay, Binoux,	
tion de quelques poids atomiques		Delalande-Guérineau	394
contestés : Cas du thorium et du		- Est élu membre de la Commission	
cérium	689		
- Application des lois de transparence		prix Gay pour 1917	394
de la matière aux rayons X, à la fixa-		BERTRAND (GABRIEL). — L'argent	- 34
tion de quelques poids atomiques		peut-il, à une concentration conve-	
contestés : Cas du glucinium	859	nable, exciter la croissance de l'As-	
BENOIT (P.). — La formation du gono-	v	pergillus niger?	T0 T 2
phore chez Tubularia indivisa	888	BERTRAND (GABRIEL) et AGULHON	1213
BERGER (Ernest). — Oxydation du		(H.) — Dosage rapide de l'acide bo-	
cuivre : influence de la température		migue normal ou introduit de la l	
et de la pression	1502	rique normal ou introduit dans les	
- Réduction par l'hydrogène des oxy-	1302	substances alimentaires	201
des de cuivre et de nickel en présence		BERTRAND (GABRIEL) et ROSEN-	
d'un déshydratant		BLATT (M.). — Sur la thermoré-	•
BERGET (Armonan)	1798	génération de la sucrase	1455
BERGET (Alphonse). — Sur un son-		- Errata relatif à cette Communication.	1608
deur piézométrique	1465	— Peut-on étendre la thermorégénéra-	
BERGONIÉ (J.). — Sur la variation des		tion aux diverses diastases de la	
dépenses énergétiques de l'homme		levure ?	1823
pendant le cycle nycthéméral	961	BERTRAND (Léon) et LANQUINE	
- De la répartition rationnelle des repas	İ	(Antonin). — Sur la prolongation	
chez l'homme dans le cycle nycthé-		de la nappe des Bessillons dans le	
méral	1079	sud-ouest des Alpes-Maritimes,	
BERNSTEIN (GUSTAVE) et HEL-	•	jusqu'à la vallée du Var	<b>2</b> 376
BRONNER (André). —Sur la vul-		— Nouvelles observations sur la tecto-	370
canisation des solutions de caout-		nique du sud-ouest des Alpes-Mari-	
chouc par les rayons ultraviolets	1343	times	- 10 -
BERNSTEIN (Serge). — Sur la meil-	1045	TIMES	1460
leure approximation des fonctions	1	BERTRAND (Paul). — Relations des	
analytiques possédant des singulari-	- 1	empreintes de Corynepteris avec les	
tés complexes	10-	Zygopteris à structure conservée	740
tés complexes	467	BETIM PAES LEME (ALBERTO). —Les	
— Sur la convergence absolue des séries	00	zéolites du rio do Peixe (Brésil)	416
trigonométriques	1661	BÉZIER (T.). — Sur l'existence d'une	
BERTHELOT (DANIEL). — Sur les di-		florule carbonifère (westphalienne?)	
vers modes de photolyse de l'acide	- 1	∴ M -1 /TII - + T7*1 * \	2021
oxalique par les rayons ultraviolets		BEZSSONOFF (N.). — Sur quelques	_
de différentes longueurs d'onde	1791	faits relatifs à la formation du péri-	

- Sur les spectres d'étincelle de quel-

thèce et la délimitation des asco-

spores chez les Erysiphaceæ.....

d'amines primaires.....

- Influence de la liaison éthylé-

nique et des groupes carbonyl et

carboxyl sur l'absorption des rayons

ultraviolets.....

rie. Étude quantitative de l'absorp-

tion des rayons ultraviolets par les

dérivés de l'acide acétylacétique...

Errata relatifs à cette Communica-

tion....

Contribution à l'étude de la tauto-

mérie. Étude quantitative de l'ab-

sorption des rayons ultraviolets par

les dicétones de la série grasse.....

Calcul du spectre d'absorption d'un

corps d'après sa constitution chi-

mique.....

relatif à l'emploi qu'il a fait de

la subvention qui lui a été accordée

Lucie). — Sur le sucre du plasma

sanguin.....

sucrées dans le foie.....

des vis de micromètre.....

BILLY (MAURICE). - Perfectionnement

— Sucre protéidique et sucre virtuel...

BIERRY (HENRI) et RANC (ALBERT).

sanguin...

sur le Fonds Bonaparte en 1912 ... BIERRY (HENRI) et FANDARD (M11e

BIERRY (HENRI) adresse un Rapport

Contr ibution à l'étude de la tautomé-

BIDET (FÉLIX). - Sur les hydrates

BIELECKI (JEAN) et HENRI (VICTOR).

MM.	Pages	.   MM.	_
ques éléments dans l'ultraviolet ex-		ture de carbone. Action de l'ammo-	Pages
trême	T/17	niac et des amines	
BLOCH (Léon) et BLOCH (Eugène).	-4-	BONNEFON et LACOSTE. — Recher-	1092
- Sur les spectres d'étincelle du		ches expérimentales aux le mes de	
nickel et du cobalt dans l'ultra-		ches expérimentales sur la greffe de	
violet extrême	784	Cornée	2017
- Sur un nouveau spectre d'absorption	704		
de l'oxygène dans l'ultraviolet ex-		Sur l'azoture de fer	994
trême	1161	BONNIER (GASTON) fait hommage	
- Sur les spectres d'étincelle de quel-	1101	LE GO I OUVIAGE I TOTE	
ques éléments dans l'ultraviolet ex-		complète (illustrée en couleurs) de	
trême	-/-0	France, Suisse et Belgique	314
BLONDEL (André). — Sur l'influence	1416		
du montage des transformateurs		chargée de juger le Concours des	
triphasés dans les transports d'éner-		prix Desmazières, Montagne, De	
gie à haute tension		Coincy	395
— Sur la production et l'effet des har-	453	BUNNIER (GASTON) et FRIEDEL	-
moniques syméricans de l'effet des har-		(JEAN). — Remarques anatomiques	
moniques supérieurs dans les trans-		sur quelques types de carpophores	386
ports d'énergie à haute tension	603	BURDAS (L.). — L'intestin terminal et	
- Errata relatifs à cette Communi-	_	les glandes rectales de quelques	
cation	752	Carabides	1930
— Sur l'analyse harmonique des cou-		BUREL (EMILE). — Sur quelques pro-	Ü
rants alternatifs par la résonance	1640	blemes de probabilités géométriques	
- Analyse des réactions de l'induit dans		et les hypothèses de discontinuité	27
les alternateurs	1961	BURGNIS adresse une Note relative au	-,
BOCCARDI (JEAN). — Les variations		Spiritisme	596
diurnes de la latitude	396	BUUCHARD est élu membre des	- 30
BOHR (HARALD). — Sur la fonction ζ (s)		Commissions chargées de juger les	
de Riemann.	1986	Concours : des prix Montyon, Bar-	
BOHR (H.) et LANDAU (E.). — Sur les		bier, Gréant, Godard, du baron	
zéros de la fonction \( \zeta \) (s) de Rie-	i	Larrey, Bellion, Mège	466
mann	106	- Des prix Montyon (Physiologie expé-	400
BOLL (MARCEL) et HENRI (VICTOR). —		rimentale), Philipeaux, Lallemand,	
Non-influence de l'oxygène sur cer-	J	La Caze, Martin-Damourette, Pou-	
taines réactions photochimiques	32	rat	466
BONAPARTE (LE PRINCE) fait hom-	ĺ	— Du prix Serres	676
mage d'un Mémoire intitulé : Fou-	1	— Est élu membre de la Commission	070
gères du Congo belge de l'Herbier du	l	chargé de présenter une question :	
Jardin botanique de l'Etat à Bruxelles.	96	de prix Pourat pour 1916	466
- Fait hommage d'un Mémoire relatif		BOUCHET (L.). — Sur un dispositif ma-	400
aux Fougères d'Afrique de l'Herbier	J	nométrique pour l'étude des très pe-	
du Muséum	843	titos dátammaticas d	1/05
- Est élu membre des Commissions		BOUDOUARD est présenté en première	1495
chargées de juger les Concours :		. ligne par la Section de Chimie	
des prix Tchihatchef, Gav. Binoux.	1	pour la Chaire de Chimie appliquée	
Delalande-Guérineau.	394	aux Industries des chaux et ciments,	
- Des prix Savigny, Cuvier, Thore	395	céramique et verrerie, du Conserva-	
— Du prix Montyon (statistique)	466	toire des Arts et Métiers	
— Du prix Jérome Ponti.	612	- Est présenté en seconde ligne par	150
- Est élu membre de la Commission		l'Académie pour la même Chaire	-G-
chargée de présenter une question	- 1:	BOUGAULT (J.). — Sur le processus	167
de prix Gay pour 1917	394	de la saponification des éthers-sels et	
BUNGRAND (JACQUES-CH.) et MOU-	54	des amides par l'acide sulfurique	
REU (CHARLES) Sur le sous-azo-	İ	concentrá	
,		concentré	424

	ages.		Pages,
BOULANGER est présenté en pre-	-	bien continues de régime uniforme	
mière ligne pour la Chaire de <i>Mé-</i>		par des polynomes, dans un tube	
canique du Conservatoire des Arts	_	prismatique à section carrée	1748
et Métiers	923	— Sur la vitesse moyenne ou le débit et	
BOULYGUINE (B.). — Sur la repré-		la vitesse maximum ou axiale, dans	
sentation d'un nombre entier par	ì	un tube prismatique, à section régu-	
une somme de carrés	328	lière d'un nombre quelconque $m$ de	_
— Sur une propriété de la fonction $\xi$ (t)	l	côtés	1846
de Rieman	1666	Est élu membre des Commissions	
BOULVIN (J.) fait hommage, par l'or-		chargées de juger les Concours : du	
gane de M. LE. Bertin, de la		Grand Prix des Sciences mathéma-	
troisième édition de sa Théorie des		tiques, des prix Francœur, Pon-	
machines thermiques	96	celet	394
BOURCIER (F.) Sur la propagation	Ĭ	- Des prix Montyon, Fourneyron, Henri	
des ondes hertziennes le long d'un	ļ	de Parville	394
fil enroulé en hélice	1882	- Du prix extraordinaire de la Marine,	
BOURGET (HENRY) Sur l'observa-		du prix Plumey	394
tion faite à Marseille de l'éclipse de		- Des prix Hébert, Hughes, Victor Rau-	- •
lune du 11 mars 1914	777	lin, La Caze	394
BOURGET (H.), BUISSON (H.) et	,,,	BOUTARIC (A.) Sur l'état thermique	
FABRY (Cn.). — Sur le poids ato-		de l'atmosphère	652
mique du nébulium et la tempéra-		— Influence de la polarisation de la lu-	
ture de la nébuleuse d'Orion	1017	mière diffusée par le ciel sur les va-	
Mesures interférentielles de vitesses	101)	leurs obtenues pour la constante	
		solaire	1600
radiales et de longueurs d'onde dans	<b>*</b> 060	BOUTARIC (A.) et LEENHARDT (CH.).	
la nébuleuse d'Orion	1269	— Sur la chaleur de fusion des sels	
BOURQUELOT (Em.) et AUBRY (A.).		hydratés et des hydrates en général.	
— Influence du titre alcoolique sur			
la synthèse biochimique de l'éthyl-	=0	BOUTHILLON (Léon) et DROUET (Louis). — Étude expérimentale du	
glucoside α et du propylglucoside α.	70	récepteur téléphonique	1568
BOURQUELOT (Em.) et BRIDEL (M.).			
— Equilibres fermentaires. Reprise	-	BOUTY est élu membre de la Com-	
de l'hydrolyse ou de la synthèse		mission chargée de juger le Concours	
par suite de changements apportés	0	des prix Hébert, Hughes, Victor	
dans la composition des mélanges	206	Raulin, La Caze	
— I. Equilibres fermentaires. — II.		BOUVIER (EL.). — Nouvelles obsir-	
Partages et déplacements dans un		vations sur la viviparité chez les	
milieu alcoolique renfermant du glu-		Onychophores australiens	
cose et deux ferments glucosidifiants.	370		
- Synthèse biochimique, à l'aide de		chargées de juger les Concours : du	
l'émulsine, du monoglucoside β du		prix Fontannes	
glycol	898		
— Synthèse biochimique, à l'aide de la		Coincy	
glucosidase α, du monoglucoside α	-	- Des prix Savigny, Cuvier, Thore	395
du glycol	1219	- Du prix Binoux (Histoire des Sciences)	) 466
BOURQUELOT (Em.) et LUDWIG		- Est élu membre des Commissions	
(Alexandre) Synthèse biochi-		chargées de juger les Concours du	1
mique de l'o-méthoxybenzylglucosi-		prix Saintour	538
de $\hat{\beta}$ et du <i>m</i> -nitrobenzylglucoside $\beta$ .	1037	— Du prix Jérôme Ponti	612
- Synthèse biochimique de l'anisylglu-		- Est élu membre de la Commission	
coside β (p-méthoxybenzylgluco-		chargée de présenter une question de	е .
side β)	1377	Grand Prix des Sciences physiques	676
BOUSSINESQ (J.). — Sur le calcul de	• • •	BOUZAT (A.) et CHAUVENET (Ed.)	•
plus en plus approché des vitesses		- Sur la chaleur de formation de	
		267	
C. R., 1914, 1° Semestre. (T. 158	5.)	20)	
			-

MM.	Pages.	MM.	Pages
quelques combinaisons du chlorure		- Sur l'analyse spectrale directe par les	-
cuivrique avec le chlorure d'am-		rayons secondaires des rayons de	
monium	40		1785
BRANLY est élu membre de la Com-	-	BROGLIE (MAURICE DE) et LINDE-	•
mission chargée de juger le Con-		MANN (FA.) Observation	
cours des prix Hébert, Hughes, Vic-		fluoroscopique par vision directe	
tor Raulin, La Caze	394	des spectres des rayons de Rontgen.	180
BRAULT (L.) et ARGAUD (R.)	994	— Sur un nouveau procédé permettant	100
Leprazellen et plasmazellen	136	d'obtenir très rapidement les spec-	
BRENANS (PAUL). — Composés iodés	100		044
obtenus avec l'orthonitraniline et		tres des rayons de Röntgen	944
l'acide orthonitrosulfanilique		BROWNE (PATRICK-J.). — Sur une for-	
	717	mule directe pour la solution d'une	
BRESSON (HENRI). — Sur huit cartes		équation intégrale d'Abel	1562
hydrographiques de la région nor-	15	- Errata relatif à cette Communica-	0.0 -
mande	1045	tion	1839
BRICARD (R.).—Sur un mouvement		BROWNING (PHILIP-E.). — Action	
doublement décomposable	110	du brome sur les hydroxydes de lan-	•
BRIDEL (M.) et BOURQUELOT (Em.).		thane et des didymes	1679
— Équilibres fermentaires. Reprise		BRUCK (PAUL). — Éléments de la co-	
de l'hydrolyse ou de la synthèse par		mète 1914 a (Kritzinger)	997
suite de changements apportés dans		BRUN (Albert). — L'exhalaison du	
la composition des mélanges	206	Kilauea en 1910	149
— I. Equilibres fermentaires. — II. Par-		BUHL (A.). — Sur les extensions de la	
tages et déplacements dans un		formule de Stokes, les équations	
milieu alcoolique renfermant du		de Monge-Ampère et les fonctions	
glucoșe et deux ferments glucosidi-		analytiques de deux variables,	324
fiants	370	— Sur la forme intégrale des équations	
<ul> <li>Synthèse biochimique, à l'aide de l'é-</li> </ul>	-	de Monge-Ampère	1006
m <b>uls</b> ine, du monoglucoside β du gly-		- Sur la torsion géodésique des contours	
col	898	fermés	1323
- Synthèse biochimique, à l'aide de la		— Sur la courbure normale des contours	
glucosidase a, du monoglucoside a		fermés	1978
du glycol	1219	BUISSON (H.), BOURGET (H.) et	~ 370
BRILLOUIN (Léon). — Diffusion de la	0	FABRY (CH.). — Sur le poids ato-	
lumière par un corps transparent		mique du nébulium et la tempé-	
homogène	1331	rature de la nébuleuse d'Orion	1017
BROCHET (André) Hydrogénation	1001	- Mesures interférentielles de vitesses	101)
catalytique des liquides, sous l'in-		radiales et de longueurs d'onde dans	
fluence des métaux communs, à tem-	-	la nébuleuse d'Orion	1269
pérature et sous pression modérées.	1351	BUISSON (H.) et FABRY (Ch.). — Vé-	1209
BROGLIE (MAURICE DE). — Sur la spec-	1001	rification expérimentale du principe	
troscopie des rayons de Rontgen	177	de Doppler-Fizeau	T (08
- Sur l'obtention des spectres des	1//	BURDEL (A.) et DHÉRÉ (Ch.). — Sur	1498
rayons de Rôntgen par simple pas-			
sage des rayons incidents au travers		la cristallisation d'une oxyhémocya-	o=0
de feuilles minces	222	nine d'Arthropode	978
— Sur les spectres des rayons de Rônt-	333	BURSON (V.) et DESLANDRES (H.).	•
		— Étude précise des spectres de	
gen, rayons émis par des antica-	6-2	bandes, dits « spectres de Swan »,	
thodes de cuivre, de fer, d'or	623	dans le champ magnétique. Division	- ۵۰
- Errata relatifs à cette Communication.	907	et polarisation des raies spectrales.	1851
- Sur la spectroscopie des rayons secon-	l	BUSQUET (H.) et TIFFENEAU (M.).	
daires émis hors des tubes à rayons		Oscillations rythmiques de la to-	
de Röntgen, et les spectres d'absorp-		nicité des ventricules sur le cœur	
tion	1493.	isolé de lapin	2019

	C		
Do	•	MM. Pa	ges.
MM. CALMETTE (A.) et GRYSEZ (V.). —  Nouvelle démonstration expérimen-	ges.	CAVEL (L.). — Sur l'entraînement de germes microbiens dans l'atmo-	-
tale de l'existence d'un stade lym- phatique généralisé, précédant les localisations dans l'infection tuber-	-	sphère par pulvérisation d'eau pol- luée CAYEUX (L.). — Prolongement oriental	896
culeuseCALMETTE (A.) et MÉZIE (A.).	1315	de la formation ferrugineuse du syn-	1292
Essai de traitement de l'épilepsie dite essentielle par le venin de crotale. CAMAS (E. de) adresse une Note inti-	846	gues perforantes dans les minerais	1539
tulée : « Les poids atomiques déduits de la théorie électromagnétique. Classification des corps simples	595	relations entre la forme des côtes du littoral méridional de l'Angleterre et leur constitution géologique — Sur les relations entre la constitution	1132
CANAC (J.) et TASSILLY (E.). — Sur le nickelage de l'aluminium CANNEVEL (ÉDOUARD). — Nouveau	119	géologique de l'île de Wight (Hamp- shire) et la forme de ses côtes CHAINE (J.). — Sur une erreur d'inter-	1728
dispositif de miroirs pour phares et autres projecteurs de lumière CARNOT (ADOLPHE) est élu membre des Commissions chargées de juger	934	prétation assez fréquente en anato- mie comparative	2011
les Concours : des prix Jecker, Ca- hours, Montyon (Arts insalubres), La Caze	395	produite dans les fers et aciers par déformation à différentes tempéra- tures	311
Du prix Montyon (Statistique)      Du prix Henri de Parville      Du prix Caméré	466 538 612	CHARPY (Georges) et BONNEROT (S.). — Sur l'azoture de fer CHARPY (Georges) et CORNU	994
Du prix Jean-Jacques Berger      Et de la Commission du Fonds Bonaparte	676 1479	(André). — Sur l'influence du temps dans les déformations rapides des métaux	1969
CARPENTIER est élu membre des Commissions chargées de juger les Concours : des prix Hébert, Hughes,	.,,	CHARRON (F.). — Dispositif hydro- dynamique pour l'amplification et l'enregistrement des signaux radio-	
Victor Raulin, La Caze	394 612	télégraphiques CHATELET (A.). — Sur les congruences	1267
Du prix Caméré  CARRIÈRE (E.). — Équilibre à la température ordinaire des formes éno-	012	d'ordre supérieur	250
ique et aldéhydique, pour le for- mylsuccinate d'éthyle et le formyl- éthylsuccinate d'éthyle	1429	structure péridinienne chez certains Dinoflagellés parasites	192
CARTAN (E.). — Sur l'intégration de certains systèmes d'équations diffé-	326	L'autogénèse des nématocystes chez les Polykrikos  CHAUCHARD (M. et M <sup>me</sup> ). — Action	434
rentielles	J20	des rayons ultraviolets monochro- matiques sur l'amylase et la lipase du suc pancréatique	1575
tébrés recueilli par l'expédition du Siboga	2014	CTT LTTCCT (D) Dochorobos sun la	
pitation de l'alumine en présence de	948		134

MM.	Pages.	.   MM.	_
CHAUTARD (JEAN) Les rapports	I ugos		Pages.
des gisements pétrolifères avec les		CHOEARDET (P)	1820
transgressions et les régressions ma-		CHOFARDET (P.) Observations et	
rines. (Contribution à la recherche		calcul des éléments paraboliques de	
de l'origine des pétroles.)		la comète 1914 a (Kritzinger), faits	
CHAUVEAU est élu membre des Com-	2031	The second do Bosançon	998
missions abandar de des Com-		- Éléments et éphémérides de la co-	
missions chargées de juger les Con-		mète Kritzinger (1914 a)	1107
cours: des prix Montyon, Barbier,		- Observations de la nouvelle comète	•
Bréant, Godard, du baron Larrey,		1914 b (Zlatinsky), faites à l'Obser-	
Bellion, Mège.	. 466	vatoire de Besançon, avec l'équa-	
- Des prix Montyon (Physiologie expé-		torial coudé	1483
rimentale), Philipeaux, Lallemand,		- Observations et remarques sur la co-	1400
La Caze, Martin-Damourette, Pou-	~	mète Kritzinger (1914 a), faites à	
rat	466	l'Observatoire de Besançon, avec	
— Du prix Lonchampt	538	, a contract and an account of the contract of	-000
- Est élu membre de la Commission	000	CHOUCHAR T-g	1863
chargée de présenter une question		CHOUCHAK. — Influence du courant	
de prix Pourat pour 1916	466	électrique continu sur l'absorption	
CHAUVEAUD (GUSTAVE). — La cons-	400	des substances nutritives par les	
titution et l'évolution morpholo-		plantes	1907
gique du corps chez les plantes vas-		CHOUX (P.). — Le genre Tanulepis à	
enlaires vas-	0.40	Madagascar	423
culaires	343	CHRÉTIEN (HENRI). — Sur un astro-	
CHAUVENET (Ep.). — Sur deux com-		labe à miroirs	1147
binaisons du chlorure de zirconium		CLAIRIN (J.). — Sur quelques transfor-	.,
avec la pyridine	128	mations de Bäcklund	923
CHAUVENET (ED.) et BOUZAT (A.).		— Sur certains systèmes d'équations	J-4
- Sur la chaleur de formation de		aux dérivées partielles du second	
quelques combinaisons du chlorure		ordre à deux variables indépen-	
cuivrique avec le chlorure d'ammo-		dantes	TT/=
nium	40	CLARTÉ (R.) et ROTHÉ (E.). — In-	1147
CHAVANNE (G.) et VOS (M11e J.). —	•	fluence de l'état de l'atmosphère	
L'isomérie éthylénique des biiodures		sur la propagation et la piece di la	
d'acétylène	1582	sur la propagation et la réception des	
CHAVANNE (G.) L'isomérie éthy-	1302	ondes hertziennes	699
lénique des a-bromopropènes	1698	CLAUDE (Georges). — Influence du	
CHEVALLIER (PAUL) et BAYEUX	1090	diamètre sur la différence de poten-	
(RAOUL). — Dosages comparatifs	ļ	tiel aux bornes des tubes au néon.	
de l'oxygène et de l'acide carbo-		Observation relative aux aurores	
nique des sangs artériel et veineux à	ł	boréales	479
Paris à Chamanir et en mant	}	— Sur le rendement lumineux des tubes	
Paris, à Chamonix et au mont	-	au néon en fonction de leur dia-	
Blanc	958	mètre	692
Recherches comparatives sur la con-		- Sur l'absorption des gaz par le char-	Ŭ
centration du sang artériel et du sang	-	bon aux basses températures	861
veineux à Paris, à Chamonix et au		CLAUSMANN (P.) et GAUTIER (Ar-	
mont Blanc, par l'étude réfractomé-	j	MAND). — Le fluor dans les eaux	
trique du sérum	1522	douces	1389
CHEVROTIER (JEAN) et LUMIERE	j	— Le fluor dans les eaux minérales	1631
(Auguste). — Sur la résistance du		CLOAREC (C.). — Sur l'altération spon-	1001
gonocoque aux basses températures.	r39	tanée des surfaces liquides	480
- Sur la vaccination antityphique par		COGGIA. — Observations de la co-	482
voie gastro-intestinale	197	mète 1913 f (Delavan), faites à	
- Quelques considérations nouvelles	-97	l'Observatoire de Merreill /	
1 1 1. 1 ·	1287	l'Observatoire de Marseille (cher-	
- Sur la vitalité des cultures de Gono-	-20)	cheur de comètes)	24
dop dataties de Gono-	i ·	Observation de la comète 1914 a	

MM. F	ages.		ages.
Kritzinger, faite à l'Observatoire	1	des lois de transparence de la matière	
de Marseille au chercheur de co-	- 1	aux rayons X, dans le cas spécial	
mètes	1000	des complexes minéraux	559
- Errata relatifs à cette Communica-	1	- Application des lois de transparence	
tion	1136	de la matière aux rayons X, à la	
- Observation de la comète 1914 b		fixation de quelques poids contestés:	
(Zlatinsky), faite à l'Observatoire	1	Cas du thorium et du cérium	689
de Marseille au chercheur de co-		— Application des lois de transparence	•
_	1647	de la matière aux rayons X, à la	
mètes of WOLLMAN	1047	fixation de quelques poids atomiques	
COHENDY (MICHEL) et WOLLMAN	1	contestés : Cas du glucinium	859
(Eugène). — Expériences sur la	1	COQUIDÉ adresse un Rapport sur l'em-	3
vie sans microbes. Élevage aseptique	1283	ploi de la subvention accordée sur	
de cobayes	1203		1770
COLANI (A.). — Préparation du méta-		le Fonds Bonaparte en 1913	1770
phosphate de sesquioxyde de mo-		CORNEC (E.) et URBAIN (G.). — Ap-	
lybdène	499	plication de la cryoscopie à la dé-	
— Métaphosphates ferreux et chromeux.	794	termination des sels doubles en solu-	
COLLET (MHe PAULE). — Variations	•	tion aqueuse	1119
de résistance des cristaux et forces		CORNU (André) et CHARPY (Geor-	
électromotrices résiduelles	1994	GES). — Sur l'influence du temps	
COLLIN (Bernard). — Sur les formes		dans les déformations rapides des	0
d'involution d'un Infusoire cilié		métaux	1969
dans le rein d'un Céphalopode	891	CORNUBERT (R.) et HALLER (A.). —	
COMBAZ (PAUL) et GIGNOUX (MAU-		Alcoylation des cyclopentanones et	
RICE). — Sur l'histoire des dernières		rupture de la chaîne cyclique des	
glaciations rhodaniennes dans le		dérivés tétraalcoylés, en α et α',	
bassin de Belley	1536	par l'amidure de sodium	298
COMBES (RAOUL) Sur la présence,		— Synthèses au moyen de l'amidure de	
dans des feuilles et dans des fleurs		sodium. Dérivés de la β-méthylcy-	
ne formant pas d'anthocyane, de		clopentanone	1616
pigments jaunes pouvant être trans-		- Synthèses au moyen de l'amidure de	
formés en anthocyane	272	sodium. Sur des alcoylcyclopenta-	
COMITÉ DU MONUMENT ÉLEVÉ A	-	nones obtenues par hydrogénation	
LA MÉMOIRE DE MAREY (LE)		de dérivés non saturés suivie ou non	
invite l'Académie à se faire repré-		d'alcoylation	1739
senter à l'inauguration, qui aura		CORNUBERT (R.). — Sur des allylcy-	
lieu le mercredi 3 juin, dans le jardin		clohexanones et des méthylallylcy-	
de l'Institut Marey	1480	clohexanones	1900
CONDUCHÉ (Auguste). — Action du		COSTANTIN (J.) est élu membre de la	
chloroforme sur les sulfates métal-		Commission chargée de juger le Con-	
		cours : des prix Desmazières, Mon-	
liques. Méthode de préparation de			395
chlorures anhydres		COSTANTIN (RENÉ). — Étude expéri-	0,50
CONSIDÈRE. — Retrait du béton armé.		mentale de la compressibilité osmo-	
Son influence sur les efforts déve-		tique des émulsions	1171
loppés dans les constructions en			1171
béton armé		- Fluctuations de concentration dans	-3/r
- Déformations et fatigues du béton		une émulsion colloïdale	1341
armé. Application aux voûtes			
- Mesure du retrait, des efforts, de		Sur les chaleurs de formation et sur	
l'élasticité et de la résistance du bé-		quelques autres propriétés des pro-	0/6
ton dans les constructions en béton		tosulfures alcalins	946
armé		COURTOIS (G.). — Sur quelques sels	
COPAUX (HIPPOLYTE) et BENOIST		organiques uraniques des mono-	,,
(Louis). — Vérifications nouvelles	3	acides de la série grasse	1511
		•	

, 2082 TABLE	E DES	AUTEURS.	
<ul><li>MM.</li><li>— Sur le glycolate, le lactate d'uranyle et sur quelques sels d'uranyle des</li></ul>	Pages.	MM. dophtalmes CRUSSARD (L.). — Les déflagrations	Pages. 886
polyacides de la série grasse  COURTOT (Ch.) et GRIGNARD (V.).  — Dérivés du cyclopentadiène et de	1688	en régime permanent dans les mi- lieux conducteurs	125
son dimère	1763	spécifique d'inflammation	3 <b>40</b>
l'Observatoire de Bordeaux-Floirac. COUSIN et VOLMAR. — Sur les nitriles salicyliques	776 950	thode des virus-vaccins sensibilisés. CURIE (MAURICE). — Sur les écarts de poids atomiques obtenus avec le plomb provenant de divers miné-	1284
cules oculaires » des Crustacés po-		raux	1676
	,	D	
DALLONI. — Le Néocomien bathyal dans l'ouest de l'Algérie — Sur la tectonique des Pyrénées cata- lanes et la prétendue « nappe du	1383	au Secrétariat	1738
Montsech »	1724 369	entre + 5° 15′ et — 3° 15′ », publié par l'Observa toire d'Abbadia  — M. le Secrétaire perpétuel présente à l'Académie la deuxième édition de	1389
DANIEL (JEAN). — Sur la descendance des Haricots ayant présenté des cas de xénie	418	l'Ouvrage de M. Ernest Lebon : « Savants du jour : Émile Picard »  — M. le Secrétaire perpétuel signale un manuscrit intitulé : Le pétrole dans	1770
gaise (Gryphea angulata, Lam.) tend-elle à se substituer à l'huître indigène (Ostrea edulis, L.)? DANYSZ (J.). — Composés de chlore,	36o	l'Indo-Chine française. Indices de gisements pétrolifères au Tonkin, `en Annam et au Laos, par Paul Durandin	850
brome et d'iode de dioxydiamido- arsénobenzol et d'argent DARBOUX (G.). — M. le Secrétaire per- pétuel annonce à l'Académie que la Notice de M. De Launay sur	199	— M. le Secrétaire perpétuel présente à l'Académie le Rapport annuel pour 1913, adressé au Président de la République française, sur le fonc- tionnement de la Caisse des Re-	
Auguste Michel-Lévy est en distri- bution	381	cherches scientifiques. par M. Abel Flourens, président du Conseil d'ad- ministration	1646
des séances de l'Académie, tenues depuis la fondation de l'Institut jusqu'au mois d'août 1835 est en distribution au Secrétariat	657	à l'occasion de la mort de M. Ph. van Tieghem  — Est élu membre des Commissions chargées de juger les Concours : du grand Prix des ciences mathé-	1235
le Tome LII (2º série) des Mémoires de l'Académie des Sciences est en distribution au ecrétariat	657	matiques, des prix Francœur, Poncelet  — Des prix Pierre Guzman, Lalande,	394
— M. le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie que le Tome 155 des Comptes rendus est en distribution	1	Valz, Damoiseau, Janssen  — Du prix Montyon (Statistique)  — Du prix Binoux (Histoire des Scien-	394 4 <b>66</b>

MM.	Pages.	HEATT.	ages.
ces)	466	Laplace	546
- Des médailles Lavoisier, Arago, Ber-		DASTRE est élu membre des Commis-	
Des medanics nationality and at a	466	sions chargées de juger les Concours :	
thelot Password Gegner	7	des prix Montyon, Barbier, Bréant,	
— Des prix Henri Becquerel, Gegner,		Godard, du baron Larrey, Bellion,	
Lannelongue, Gustave Roux, Tré-	466	Mège	466
mont	466 538	— Des prix Montyon (Physiologie expé-	
- Des prix Wilde, Henri de Parville	_ i	rimentale), Philipeaux, Lallemand,	
- Du prix Houllevigue	612	La Caze, Martin-Damourette,	
— Du prix Jean-Jacques Berger	<b>6</b> 76	La Caze, Martin-Damourotto,	466
— Est élu membre de la Commission		Pourat	538
chargée de présenter une question		— Du prix Longchampt	676
de prix Alhumbert	676	— Du prix Serres	0/0
— Est élu membre de la Commission du		- Est élu membre de la Commission	
Fonds Bonaparte pour 1914	1479	chargée de présenter une question	400
— M. le Secrétaire perpétuel signale par-		de prix Pourat pour 1916	466
mi les pièces imprimées de la Corres-		DÉCOMBE (L.). — Sur la chaleur de	
mi les pieces imprimees de la corres		Joule considérée comme chaleur de	
pondance: Une publication du Co-		Siemens	938
mité international des Poids et Me-		DE DONDER (TH.). — Interprétation	
sures; des Ouvrages de M. Joseph	•	cinématique du théorème de Poyn-	
Révil, de Mme Paul Lemoine, 97.	•	ting	687
Des publications relatives à Henri	,	DEFRETIN (A.). — Sur les courants	•
Poincaré, à Victor Grignard, à Er-	-	de Foucault dans un tore de fer	
nest Solvay; des Ouvrages de MM.		de Foucaut dans un coto de l'hys-	
Emmanuel de Margerie, Georges Cha-	-	doux plein et l'influence de l'hys-	1885
bot, Augustin Guyau, H. Leconte	,	térésis	1003
A. Perret-Maisonneuve, 395. — De		DELAGE est élu membre des Commis-	
M. F. Courty, A. Turpain, Fritz Stein	-	sions chargées de juger les Con-	
heil, 538. — De MM. Henri Bresson	,	cours : des prix Savigny, Cuvier,	9-5
V. Dony-Hénault, H. Gall. PA	•	Thore	395
Guye, 676.—De M. Le Morvan, 850	)_	— Du prix Serres	676
— Un manuscrit de M. Paul Du	-	DE LAUNAY est élu membre des Com-	
- Of manuscrit de M. I was Da		missions chargées de juger les Con-	
randin, 850. — De MM. Hanriot	' <b>)</b>	cours : du prix Fontannes	395
P. Carré, A. Seyewetz, E. Charabot	, -	— Du prix Bordin (Sciences naturelles).	612
A. Hébert. Marcel Boll, 1144, — Du	,	— Notice sur Auguste Michel-Lévy	. 38r
Service géographique de l'Armée, 129	ł•	DELAUNEY (J.) adresse les résultats de	
— De l'Association internationale de	s	ses études sur les Statistiques des	
Académies, de MM. O. Madsen, Ai		perturbations météorologiques	905
mé Bonpland, R. Schorr, Jacque	8	perturbations meteorologiques	900
Pellegrin, Jacques Liouville, 1321, —		- Les durées de révolution des satel-	
De MM. Henrich Gerhartz, E. Dou	;-	lites d'un même système présentent	
blet, 1405. — De MM. J. Dejerine	2,	entre elles une harmonie qui se tra-	
L. Vennin et G. Chesneau, Emm. d	le	duit par le fait que leurs différences	
Margerie, 1480. — De M. Abel Flou	<u>,                                    </u>	secondes successives sont dans le	
rens, 1646. — De M. Ernest Lebon	ı.	même rapport que les termes de la	
1770, — De MM. Félicien Michotte	?	progression: 1, 3, 9, 27, 81	1405
P. Dop et Gagnepain; Gagnepain	et.	DELÉPINE (MARCEL). — Sur les chlo-	
		rures d'iridium	204
Courchet, P. Janet,		- Sur le chloro-iridate et le chloro-	
DARMOIS (Eugène) et LEBLAN	<u>.</u> ۸	iridite de lithium	1276
(MAURICE). — Sur la possibilit	/G	DELORME est présenté en seconde ligne	:
d'un arc alternatif dans la vapeu		1 1	•
de mercure	. 258	tion de Médecine et de Chirurgie,	
- Sur le fonctionnement de l'arc alter	?	1 31-2- J. M. Triago Champion-	
natif à vapeur de mercure	. 401	par le deces de M. Dadas-Onampion	150
DARMOIS (J.) Sur la méthode d	le	nière	
-			

MM.	Pages.	MM.	Dagge
DEMASSIEUX (Mme). — Étude de	0	de la nature des déplacements	Pages.
l'équilibre entre le chlorure de		DESLANDRES (H.) et BURSON (V.).	153
plomb et le chlorure de potassium		Etudo préside des sustant l	
en solution aqueuse	<b>18</b> 3	- Étude précise des spectres de	
- Étude de l'équilibre entre le chlorure	103	bandes, dits « spectres de Swan »,	
de plomb et le chlorure de sodium		dans le champ magnétique. Divi-	
an solution agreemen		sion et polarisation des raies spec-	
en solution aqueuse	702	trales	1851
DEMOUSSY (E.) et MAQUENNE (L.).		DESLANDRES (H.) et PEROT (A.). —	
— Sur la mobilité de la potasse dans		Contribution à la réalisation de	
les tissus végétaux	1400	champs magnétiques élevés. Concen-	
DENJOY (ARNAUD) Sur une pro-		tration des ampères-tours dans un	
priété des fonctions à nombres dé-		très petit volume	226
rivés finis	99	- Projet d'un électro-aimant suscep-	220
- Exemples de fonctions dérivées	1003	tible de donner un champ magné-	
DEPERET (CHARLES). — Sur la recons-		tique de 100 000 gauss	658
titution d'un squelette de Felsino-		DEVISÉ (R.). — Le fuseau dans les mi-	030
therium Serresi, sirénien pliocène		crosporocytes du Larix	* 00 0
des sables de Montpellier	1858	DHÉRÉ (CH.). — Détermination pho-	1028
- Invite l'Académie à se faire repré-	1000	tographique des grantes de la	
senter à l'inauguration du monu-		tographique des spectres de fluo-	
ment d'Ampère, à Poleymieux	T.000	rescence des pigments chlorophyl-	
DEPRAT (J.). — Les horizons à Fusu-	1770	liens	64
linidés d'Alkasaka (Japon) com-		— Errata relatifs à cette Communication.	152
paris our horizon ! E! 'I'		DHÉRÉ (CH.) et BURDEL (A.). — Sur	
parés aux horizons à Fusulinidés de		la cristallisation d'une oxyhémo-	
Chine et d'Indo-Chine	209	cyanine d'Arthropode	978
— Sur la présence du Rhétien marin	1	DIENERT (F.). — Sur un nouveau	
avec charbon gras, sur la bordure	- 1	néphélomètre pouvant servir en	
occidentale du delta du Fleuve		Chimie analytique	1117
Rouge (Tonkin)	815	DIMA (GA.). — Sur les vitesses ini-	
— Les accidents tectoniques et les zones		tiales des électrons photo-électriques	1573
d'écrasement de la basse rivière	i	DOLLFUS (ROBERT) Trochicola	,-
Noire (Tonkin)	1602	enterica nov. gen. nov. sp., Euco-	
— Les terrains paléozoïques et le Trias		pépode parasite de l'intestin des	
dans la région de Hoa-Binh et de	1	Troques	1528
Cho-Bo (Tonkin)	2024	DOSNE (P.). — Enregistrement des ra-	1320
DEPREZ (Marcel) est élu membre		diotélégrammes au moyen du télé-	
des Commissions chargées de juger	- 1	graphone de Poulsen	1-9
les Concours : des prix Montyon,		DOUIN (ROBERT). — Sur le dévelop-	473
Fourneyron, Henri de Parville	394	pement de l'appareil fructifère des	
- Du prix extraordinaire de la Marine,	34	Marchantica	40~
du prix Plumey	394	Marchantiées	1435
DESLANDRES (H.). — Sur la recher-	094	DOUVILLÉ (HENRI) est élu membre	
che d'un champ électrique solaire	1137	de la Commission chargée de juger	
- Errata relatifs à cette Communica-		el Concours du prix Fontannes	395
tion	-200	DRACH (Jules). — Sur les équations	
— Est élu membre des Commissions	1388	différentielles du premier ordre et	
charcéas do incom los Commissions		du premier degré	926
chargées de juger les Concours :		DRAPIER (Maurice). — Influence de	
des prix Pierre Guzman, Lalande,		l'agitation sur la dissolution du	
Valz, Damoiseau, Janssen	394	cuivre dans l'acide nitrique	338
— Du prix Caméré	612	DRECQ (Maurice). — Sur la détermi-	-
DESLANDRES (H.) et D'AZAMBUJA	-	nation des pouvoirs émissifs dans	
(L.). — Étude précise du deuxième		l'infra-rouge	1019
groupe de bandes de l'azote dans le	] :	DROUET (Louis) et BOUTHILLON	7
champ magnétique. Reconnaissance	-	(Léon). — Étude expérimentale	
		. ,	

MM.	Pages.	MM.	Pages.
du récepteur téléphonique DUBARD (Marcel). — Remarques	1568	Monde, Histoire des doctrines cos- mologiques de Platon à Copernic	1754
générales sur la place et les carac- tères de classification des Mimu- sopées	47 796	DUNOYER (L.) et WOOD (RW.). — Photométrie de la résonance super- ficielle de la vapeur de sodium sous l'excitation des raies D. Finesse des raies de résonance — Rectification à notre Note intitulée:	1068
DUCELLIEZ (F.), BAUD (E.) et GAY (L.). — Étude calorimétrique du système eau-monométhylamine. — Errata relatifs à cette Communica-	629	« Photométrie de la résonance su- perficielle de la vapeur de sodium sous l'excitation des raies D. Fi- nesse des raies de résonance	1265
tion  DUCELLIEZ (F.) et RAYNAUD (A.).  — Bromuration du manganèse en	824	La résonance optique de la vapeur de sodium sous l'excitation d'une seule des raies D	1490
milieu éthéré  — Bromuration du cobalt et du nickel en présence d'oxyde d'éthyle	<b>5</b> 76	DUPONT (GEORGES). — Sur les iso- mères stéréochimiques de quelques γ-glycols	714
DUCELLIEZ (F.), RAYNAUD (A.) et GAY (L.). — Bromuration du ben- zène et de ses homologues, action		— Synthèse de γ-dicétones acétyléni- ques	1349
catalytique du manganèse  DUCLAUX (JACQUES). — Le mécanisme du rayonnement lumineux et	1804	tibilité magnétique de quelques alliages faiblement magnétiques DURANDARD (MAURICE). — La pré-	793
le quantum d'entropie  DUCRÈTET (F.), TAULEIGNE (A.)  et ROGER (E.). — Enregistrement graphique des radio-télégrammes	1879 :	sure du Rhizopus nigricans DURANDIN (PAUL). — M. le Secré- taire perpétuel signale un manuscrit intitulé : Le pétrole dans l'Indo-	270
DUFOUR (ALEXANDRE). — Sur un oscillographe cathodique  DUFRAISSE (CHARLES). — Les deux formes stéréo-isomériques du dibromure de benzoylphénylacétylène  DUHEM (PIERRE). — Rapport sur un	1339 : - 1691	Chine française. Indices de l'existence de gisements pétrolifères au Tonkin, en Annam et au Laos  — Sur l'existence possible de gisements	850
Mémoire de M. Louis Roy intitulé : « Sur le mouvement des milieux vis- queux et les quasi-ondes »	: •	miques DYSON (FW.) est élu Correspondant	900 ;
— Fait hommage du Tome II de sor Ouvrage intitulé : Le Système du	ι	remplacement de Sir David Gill	
	]	E	
EHRENHAFT (FÉLIX). — Sur les quantités minima d'électricité et l'existence de quantités (quanta plus petites que la charge d'ur	t ) 1	sation de la Rose trémière contre la maladie de la Rouille (Puccinio Malvacearum Mont.) ESCLANGON (ERNEST). — Sur les inté-	1 420 -
électron ERIKSSON (Jасов). — Sur l'apparition de sores et de mycélium de Rouille	n 3	tions différentielles linéaires  — Sur un enregistreur de l'intensité des	. 1254 s
dans les grains des céréales ERIKSSON (JACOB) et HAMMAR- LUNG (CARL). — Essais d'immuni	-	ESMIOL. — Observation de la comète Kritzinger faite à l'Observatoire de	Э
C. R., 1914, 1er Semestre. (T. 15	۱۹۰)	268	

MM.	Pages.	MM.	Pages.
Marseille (équatorial d'Eichens de		Sur la réduction du protoxyde de	-
om,26 d'ouverture)	999	nickel et sur l'existence d'un sous-	
	פפפ	oxyde	666
ESPIL (Léo) et SABATIER (PAUL). —		oxyde	000
		•	
	I	7	
	1		
FABRE et FONZES-DIACON (H.)	:	FISCHER (HENRI) et PERRIER (RÉ-	
Sur la recherche du bore dans les		му). — Sur l'existence de spermato-	
eaux minérales	1541	phores chez quelques Opistho-	
	1341		1366
FABRY (CH.), BOURGET (H.) et		branches	1300
BUISSON (H.). — Sur le poids		FLAJOLET (PHILIPPE).—Observations	
atomique du nébulium et la tem-		faites à l'Observatoire de Lyon pen-	
pérature de la nébuleuse d'Orion	1017	dant l'ouragan du 22 février 1914	744
- Mesures interférentielles de vitesses		- Perturbations de la déclinaison ma-	
radiales et de longueurs d'onde dans		gnétique à l'Observatoire de Lyon	
la nébuleuse d'Orion	1268	(Saint-Genis-Laval) pendant le qua-	
FABRY (CH.) et BUISSON (H.). —		trième trimestre de 1913	819
		— Perturbations de la déclinaison ma-	019
Vérification expérimentale du prin-	-/09		
cipe de Doppler-Fizeau	1498	gnétique à Lyon (Saint-Genis-	
FABRY (Louis). — Le problème des		Laval) pendant le premier trimestre	
petites planètes	1481	de 1914	1732
FALLOT (PAUL). — Sur la tectonique		FLEURENT (EMILE). — A propos de la	
de la Sierra de Majorque (Baléares).	645	diminution du gluten des blés	
- Sur la Stratigraphie de la Sierra de		français	1591
Majorque (Baléares)	817	FLINIAUX et VARIOT. — Tables des	•
FALLOT (PAUL) et JACOB (CHARLES).		croissances comparées des nourris-	
- La nappe de charriage du Mont-		sons élevés au sein et au biberon	
	7000	durant la première année de la vie.	1361
sech, en Catalogne	1222	l	1301
FANDARD (Mile Lucie) et BIERRY		FOLEY (H.), SERGENT (EDM.) et	
(Henri). — Sur le sucre du plasma	_	VIALATTE (Cn.). — Transmis-	
sanguin	61	sion à l'homme et au singe du ty-	
— Sucre protéidique et sucre virtuel	516	phus exanthématique par les poux	
FEJÉR (Léopold).—Nombre des chan-		d'un malade atteint de fièvre ré-	
gements de signe d'une fonction		currente et par des lentes et poux	
dans un intervalle et ses moments	1328	issus des précédents	964
FEKETE (MICHEL). — Sur une limite		FOLEY (H.) et SERGENT (EDM.). —	•
inférieure des changements de signe		Des périodes de latence du spirille	
d'une fonction dans un intervalle	1256	chez le malade atteint de fièvre ré-	
FERNBACH (A.) et SCHOEN (M.).	1250	currente	TOOK
			1926
Sur quelques produits de la décom-		FONZES-DIACON (H.) et FABRE. —	
position du dextrose en milieu alca-		Sur la recherche du bore dans les	٠.
lin	976	eaux minérales	1541
- Nouvelles observations sur la produc-		FORCRAND (R. DE). — Sur le sulfate	
tion de l'acide pyruvique par la le-		ferreux et ses hydrates	20
vure	1719	— Sur le tétroxyde de potassium	843
FESSENKOFF (B.) Sur la capture.		— Sur le trioxyde de potassium et la	
des comètes par Jupiter	541	stabilité des peroxydes alcalins	991
- Distribution de la poussière cosmique	•	- Sur la préparation des hydrates du	- 0
dans le plan invariable du système		sulfate de manganèse	1760
solaire	1001	FORTINEAU (Charles et Louis). —	-,00
- Sur la loi de la réflexion de lumière	1001	Essais de traitement du charbon	
par les substances mates	1271	bactéridien par les injections de	

		_	
	Pages.	MM. Pag	es.
MM. cultures pyocynaniques stérilisées		des Flagellés de la puce du rat, par	
FORTRAT (R.). — Simplification e	;	la voie digestive	770
régularisation des bandes spec	-	FRANCK (Ph.). — Sur l'évaluation	
trales par le champ magnétique	334	approximative de la plus petite va-	
Traies par le champ magnetique		leur caractéristique de quelques	
FOSSE (R.). — Analyse quantitative	. 1076	équations intégrales	55 i
gravimétrique de l'urée	. 10/0	FRANCK (PH.) et PICK (G.). — Sur	
— Présence simultanée de l'urée et d	-9-/	quelques mesures dans l'espace	
l'uréase par le même végétal	. 1374	quelques mesures dans respues	104
— Sur l'activité chimique du xanthydro	T	10HCHOIMICE	4
et son application au dosage de l'uré	e. 1432	FREYCINET (DE) est élu membre des	
<ul> <li>Analyse quantitative gravimétriqu</li> </ul>	e	Commissions chargées de juger les	
de l'urée dans l'urine	. 1588	Concours : du prix Montyon (Sta-	100
FOUASSIER (M.) et TRILLAT (A.)	-	tistique)	466
Entraînement et séparation de m	<b>-</b>	— Du prix Jean-Jacques Berger	676
crobes en suspension dans l'ea	11.	FRIEDEL (Georges). — Sur les struc-	
sous l'influence d'un courant d'air	. 518	tures cristallines mises en évidence	
- Action du refroidissement sur le	. 010	par la diffraction des rayons Ront-	
- Action du refroidissement sur le	,	gen	130
gouttelettes microbiennes	. 1441	— Un gisement d'iodargyrite en France.	1181
FOURNIER (HENRI) adresse une récle	L− . 7	FRIEDEL (JEAN) et BONNIER (GAS-	
mation de priorité relative au p	oi "		
plané et au vol à voile	. 595	TON). — Remarques anatomiques	386
FRANCHINI (G.) et LAVERAN (A.	).	sur quelques types de carpophores.	000
— Infection naturelle du rat et de	la	FROSSARD (HENRI). — Sur la voix	
souris au moyen de puces de r	at	chuchotée et en général l'écoulement	
parasitées par Herpetomonas Pattor	i. 450	d'un fluide sous pression dans un	-0-
— Infection de la souris au moy	en	capsulisme allant de zéro à l'infini	782
· · · · · · · ·		•	
•			
•		G	
•			
TITT IND (I) Income Note no		l supérieur des environs de Bour-	
GAILLARD (A.) adresse une Note re	a-	supérieur des environs de Bour-	1832
tive à un dispositif électromagn	ié-	bonne-les-Bains	1832
tive à un dispositif électromagn tique destiné à prévenir les collisio	ié- ns	bonne-les-Bains	1832
tive à un dispositif électromagn tique destiné à prévenir les collisio en mer en temps de brouillard	ié- ns 160	bonne-les-Bains	1832
tive à un dispositif électromagn tique destiné à prévenir les collisio en mer en temps de brouillard GAMBIER (BERTRAND). — Sur	ié- ns 160 les	bonne-les-Bains	
tive à un dispositif électromagn tique destiné à prévenir les collisio en mer en temps de brouillard GAMBIER (BERTRAND). — Sur courbes à torsion constante	ié- ns 160 les 9	bonne-les-Bains	1832 73
tive à un dispositif électromagn tique destiné à prévenir les collisio en mer en temps de brouillard GAMBIER (BERTRAND). — Sur courbes à torsion constante	ié- ns 160 les 9	bonne-les-Bains	73
tive à un dispositif électromagn tique destiné à prévenir les collision en mer en temps de brouillard GAMBIER (BERTRAND). — Sur courbes à torsion constante — Sur les courbes de Bertrand et	ns ns 160 les 9 les	bonne-les-Bains	
tive à un dispositif électromagn tique destiné à prévenir les collision en mer en temps de brouillard GAMBIER (BERTRAND). — Sur courbes à torsion constante — Sur les courbes de Bertrand et courbes à courbure constante	ns ns 160 les 9 les 23	bonne-les-Bains	73
tive à un dispositif électromagn tique destiné à prévenir les collision en mer en temps de brouillard GAMBIER (BERTRAND). — Sur courbes à torsion constante — Sur les courbes de Bertrand et courbes à courbure constante — Sur les courbes algébriques à torsi	ns ns 160 les 9 les 23	bonne-les-Bains	73 676
tive à un dispositif électromagn tique destiné à prévenir les collision en mer en temps de brouillard GAMBIER (Bertrand). — Sur courbes à torsion constante — Sur les courbes de Bertrand et courbes à courbure constante — Sur les courbes algébriques à torsi constante, de genre non nul	ns 160 les 9 les 23 on 32	bonne-les-Bains	73 676 722
tive à un dispositif électromagn tique destiné à prévenir les collision en mer en temps de brouillard GAMBIER (BERTRAND). — Sur courbes à torsion constante — Sur les courbes de Bertrand et courbes à courbure constante — Sur les courbes algébriques à torsi constante, de genre non nul — Sur les courbes algébriques à torsi	ns 160 les 9 les 23 on 32	bonne-les-Bains	73 676
tive à un dispositif électromagn tique destiné à prévenir les collisionen mer en temps de brouillard  GAMBIER (Bertrand). — Sur courbes à torsion constante  — Sur les courbes de Bertrand et courbes à courbure constante  — Sur les courbes algébriques à torsi constante, de genre non nul  — Sur les courbes algébriques à torsi constante, réelles et non unic	ns 160 les 9 les 23 on 32 on ur-	bonne-les-Bains	73 676 722
tive à un dispositif électromagn tique destiné à prévenir les collision en mer en temps de brouillard	ns 160 les 9 les 23 on 32 on ur-	bonne-les-Bains	73 676 722 2006
tive à un dispositif électromagn tique destiné à prévenir les collision en mer en temps de brouillard  GAMBIER (Bertrand). — Sur courbes à torsion constante  — Sur les courbes de Bertrand et courbes à courbure constante  — Sur les courbes algébriques à torsi constante, de genre non nul  — Sur les courbes algébriques à torsi constante, réelles et non unic sales	ns 160 les 9 les 23 on 32 on ur 61 tre	bonne-les-Bains	73 676 722
tive à un dispositif électromagn tique destiné à prévenir les collision en mer en temps de brouillard  GAMBIER (Bertrand). — Sur courbes à torsion constante  — Sur les courbes de Bertrand et courbes à courbure constante  — Sur les courbes algébriques à torsi constante, de genre non nul  — Sur les courbes algébriques à torsi constante, réelles et non unic sales	### 160   16	bonne-les-Bains	73 676 722 2006
tive à un dispositif électromagn tique destiné à prévenir les collision en mer en temps de brouillard  GAMBIER (Bertrand). — Sur courbes à torsion constante  Sur les courbes de Bertrand et courbes à courbure constante  Sur les courbes algébriques à torsi constante, de genre non nul  Sur les courbes algébriques à torsi constante, réelles et non unic sales	### ### ### ### ### #### #### ########	bonne-les-Bains	73 676 722 2006
tive à un dispositif électromagn tique destiné à prévenir les collision en mer en temps de brouillard  GAMBIER (Bertrand). — Sur courbes à torsion constante  — Sur les courbes de Bertrand et courbes à courbure constante  — Sur les courbes algébriques à torsi constante, de genre non nul  — Sur les courbes algébriques à torsi constante, réelles et non unic sales	ns 160 les 9 les 23 on 32 on ur-	bonne-les-Bains	73 676 722 2006
tive à un dispositif électromagn tique destiné à prévenir les collision en mer en temps de brouillard  GAMBIER (Bertrand). — Sur courbes à torsion constante  — Sur les courbes de Bertrand et courbes à courbure constante  — Sur les courbes algébriques à torsi constante, de genre non nul  — Sur les courbes algébriques à torsi constante, réelles et non unic sales	ns 160 les 9 les 23 on 32 on ur 61 tre ons ine 11:	bonne-les-Bains	73 676 722 2006 632 711
tive à un dispositif électromagn tique destiné à prévenir les collision en mer en temps de brouillard  GAMBIER (Bertrand). — Sur courbes à torsion constante  Sur les courbes de Bertrand et courbes à courbure constante  Sur les courbes algébriques à torsi constante, de genre non nul  Sur les courbes algébriques à torsi constante, réelles et non unic sales	ns 160 les 9 les 32 on 61 tre ons line 111 line luer	bonne-les-Bains	73 676 722 2006
tive à un dispositif électromagn tique destiné à prévenir les collision en mer en temps de brouillard  GAMBIER (Bertrand). — Sur courbes à torsion constante  Sur les courbes de Bertrand et courbes à courbure constante  Sur les courbes algébriques à torsi constante, de genre non nul  Sur les courbes algébriques à torsi constante, réelles et non unic sales	ns 160 les 9 les 32 on 61 tre ons line 111 line luer	bonne-les-Bains	73 676 722 2006 632 711
tive à un dispositif électromagn tique destiné à prévenir les collision en mer en temps de brouillard  GAMBIER (Bertrand). — Sur courbes à torsion constante  Sur les courbes de Bertrand et courbes à courbure constante  Sur les courbes algébriques à torsi constante, de genre non nul  Sur les courbes algébriques à torsi constante, réelles et non unic sales	### 160   16	bonne-les-Bains	73 676 722 2006 632 711
tive à un dispositif électromagn tique destiné à prévenir les collision en mer en temps de brouillard  GAMBIER (Bertrand). — Sur courbes à torsion constante  Sur les courbes de Bertrand et courbes à courbure constante  Sur les courbes algébriques à torsi constante, de genre non nul  Sur les courbes algébriques à torsi constante, réelles et non unic sales	ité- ins ins ins ins ins ins ins ins ins ins	bonne-les-Bains	73 676 722 2006 632 711

MM.	Pages.	MM.	Parec*
tion	380		Pages
— Sur les Minervites	OTO		1948
- Est élu membre des Commissions	9-2	priétés applytiques des selutions I	
chargées de juger les Concours :		priétés analytiques des solutions des	
des prix Jecker, Cahours, Montyon		équations aux dérivées partielles	1652
(Arts insalubres), La Caze		GILL (SIR DAVID). — Sa mort est	
— Des prix Scintour II I D	395	annoncée à l'Académie	217
— Des prix Saintour, Henri de Parville.	538		
- Des prix Houllevigue, Bordin (Scien-		(PAUL). — Sur l'histoire des der-	
ces naturelles)	612	nières glaciations rhodaniennes dans	
— Du prix Jean-Jacques Berger	676	le bassin de Belley	r536
- Est élu membre de la Commission		GIRAUD (J.) Nouvelles observa-	
chargée de présenter une question		tions sur les roches éruptives du sud	
de prix Alhumbert, du Grand prix		et de l'ouest de Madagascar	- 505
des Sciences physiques	676	— Sur les terrains sédimentaires du sud	1585
- Est élu membre de la Commission	0,0	et de l'ouest de Madagascar	
chargée de dresser la liste des can-		CIPONCOUPT (C)	2027
didats à la succession de M. Ph. van		GIRONCOURT (G. DE). — Sur les fer-	_
Tieghem comme Secrétaire perpé-		ments du lait chez les Touareg	737
fuel		GLEY (E.). — Du rôle des glandes surré-	
GAUTIER (Approxim) of CLAUGHANN	1478	nales dans l'action des substances	
GAUTIER (ARMAND) et CLAUSMANN		vaso-constrictives. Les substances	
(P.). — Le fluor dans les eaux		vaso-constrictives indirectes	2008
douces	1389	GODCHOT (MARCEL). — Sur la syn-	
Le fluor dans les eaux minérales	1631	thèse d'une méthylcyclopenténone.	506
GAUTRELET (JEAN) et NEUVILLE		— Sur la thuyone et la thuyamenthone :	0.00
(HENRI). — Sur le sang du Mam-		passage direct de l'une à l'autre	1807
mouth	593	GODEAUX (Lucien). — Sur les involu-	1007
GAY (L.). — Sur les rapports entre le	- 0 -	tions n'ayant qu'un nombre fini de	
covolume b et les constantes criti-		points unis, appartenant à une sur-	
ques	34	face algábrique	05-
GAY (L.), BAUD (E.) et DUCELLIEZ	54	face algébrique	851
(F.). — Étude calorimétrique du		— Sur les surfaces algébriques doubles	
système eau-monométhylamine	C	ayant un nombre fini de points de	
— Errata relatifs à cette Communica-	629	diramation	1261
tion		GOLOUBEFF (W.). — Sur les fonc-	
tion	824	tions à singularités discontinues	1407
GAY (L.), DUCELLIEZ (F.) et RAY-		GOMPEL (M.) et STASSANO (H.). —	
NAUD (A.). — Bromuration du		Du pouvoir bactéricide considé-	
benzène et de ses homologues, ac-		rable du biiodure de mercure	1716
tion catalytique du manganèse	1804	GOUBAU (R.). — Sur le point de fusion	•
GENTIL (Louis). — Sur la structure		de l'arsenic	121
du Plateau des Beni-Mtir (Maroc		GOUPIL (R.). — Recherches sur les ma-	
central)	146	tières grasses formées par l'Amylo-	
GEORGEVITCH (Jivoïn). — Sur le	- 1	myces Rouxii	522
cycle évolutif chez les myxospori-		GOURDON (E.). — Sur la constitution	322
dies	190	minéralogique des Shetlands du Sud	
GÉRARD et ŒCHSNER DE CONINCK	- 30	(Ile Déception)	202
- Détermination du poids atomi-		- Sur la constitution minéralogique des	583
que du nickel	1345	Shetlands de Cod	٠
GÉRARD (F.). — Trois nouvelles es-	1045	Shetlands du Sud	1905
pèces de Chlænacées		GOURÉ DE VILLEMONTÉE (G.). —	
GERMAIN (L.) et JOUBIN (L.). — Sur	1704	Propagation de l'électricité à travers	
les Chétograthes des actions	ł	l'huile de paraffine	1414
les Chétognathes des croisières de		<ul> <li>Propagation de l'électricité à travers</li> </ul>	
S. A. S. le Prince de Monaco	1452	l'huile de paraffine	1571
GERMANN (ALBERT FO.). — Errata		GOURSAT (E.). — Sur certaines exten-	•
relatifs à une Communication du	I	sions de la formule de Stokes	26
		· ·	_

MM. Pages.	MM. Pages	s.
GOUY (G.). — De l'action de la pesan-	GRIGNARD (V.) et BELLET (E.). —	
teur sur les mélanges gazeux, no-	Sur la constitution des chlorures de	
tamment dans l'atmosphère terres-	cyanogène gazeux et liquide 45	7
tre	, ,	
- Sur le pouvoir absorbant de l'arc	— Dérivés du cyclopentadiène et de	
voltaïque pour ses propres radia-	son dimère176	3
tions 1057	1	
GRAMONT (Arnaud). — Errata rela-	Laplace 148	8
tifs à une Note du 22 décembre 1913 :	— Sur quelques méthodes de somma-	
« Sur le spectre de bandes de l'alu-	tion et leur application à la série de	
minium, etc. » 79, 292	Fourier 166	4
GRANDIDIER (Alfred) est élu mem-	GROTH (JEAN). — Les schistes à gonia-	
bre des Commissions chargées de	tites de Guadalmez	.5
juger le Concours : du prix extraor-	— La Sierra Morena 172	2
dinaire de la Marine, du prix Plu-	— La tectonique de la Sierra Morena 194	4
mey 394	GRUZEWSKA (Mme Z.) et BIERRY	
- Des prix Tchihatchef, Gay, Binoux,	(H.). — Dosage des matières su-	
Delalande-Guérineau 394		18
- Des prix Savigny, Cuvier, Thore 395	GRYSEZ (V.) et CALMETTE (A.). —	
- Du prix Binoux (Histoire des Sciences). 466		
— Du prix Wilde 538	tale de l'existence d'un stade lym-	
— Est élu membre de la Commission	phatique généralisé, précédant les	
chargée de présenter une question	localisations dans l'infection tuber-	
de prix Gay pour 1917 394	culeuse131	5
GRANDIDIER (ALFRED) et GRANDI-	GUÉBHARD (Adrien). — Tectonique	
DIER (Guillaume) font hommage à	des environs de Castellane (Basses-	
l'Académie du Volume IV, Tome II,	Alpes)104	ίO
de l'Ethnographie de Madagascar,	GUÉPIN (A.) adresse une Note inti-	
intitulé : Les habitants de Mada-	tulée : Les porteurs de germes blen-	
gascar. Leur aspect physique. Leurs	norrhagiques 173	33
caractères intellectuels et moraux. La	GUÉRITOT adresse une Note intitulée :	
vie sociale à Madagascar : la famille	Sur une méthode expérimentale de dé-	
malgache1317	termination des courbes métacentri-	
GRANGER est présenté en seconde	ques de l'aéroplane	46
ligne, par la Section de Chimie, pour	GUICHARD (C.). — Sur les réseaux et	
la Chaire de Chimie appliquée aux		72
Industries des chaux et ciments,	- Sur certaines congruences spéciales	
céramique et verrerie du Conserva-	de cercles et de sphères 124	47
toire des Arts et Métiers 150	— Sur les surfaces telles que les sphères	
- Est présenté en première ligne par	osculatrices aux lignes de courbure	
l'Académie pour la même Chaire 163	d'une série forment un système O ou	
GRATIOT (J.), SARTORY (A.) et	un système 2 I	67
THIÉBAUT (F.). — Sur le rajeu-	GUIGNARD est élu membre des Com-	•
nissement de la Pomme de terre 45	missions chargées de juger les Con-	
GRAVIER (CH.). — Sur un type nou-	cours : des prix Desmazières, Mon-	
veau de Crustacé parasite d'Alcyo-	tagne, de Coincy 39	95
naires de l'Antarctique sud-améri-	- Des prix Montyon, Barbier, Bréant,	
caine		
— Sur les Madréporaires recueillis par la	·	66
seconde expédition antarctique fran-	— Des prix Wilde, Saintour, Lon-	
çaise (1908-1910)	l	38
GRAVIER (CH.). — Simplification du	·	12
procédé pour obtenir un cliché pho-	- Est élu membre de la Commission	
tographique		
	•	

MM.	Pages.	MM.	Pages.
Grand Prix des Sciences physiques.	676	mation et la structure des aciers	
- Est élu membre de la Commission		nickel-chrome	412
chargée de dresser la liste des can-		- Sur les alliages de cuivre, de nickel et	
didats à la place de Secrétaire per-		d'aluminium	704
pétuel vacante par le décès de M. Ph		GUNTHER. — Sur la théorie générale	
van Tieghem	1478	des systèmes d'équations aux déri-	
Et de la Commission du Fonds Bona-		vées partielles	853
parte	1479	- Sur la théorie générale des systèmes	
GUILBERT (Gabriel). — Sur la prévi-	1	d'équations aux dérivées partielles.	1108
sion du temps	1470	GUTTON (C.) Sur le pouvoir induc-	
GUILLAUME (J.). — Observations du		teur spécifique des liquides	621
Soleil, faites à l'Observatoire de		GUYON est élu membre de la Commis-	
Lyon, pendant le quatrième tri-		sion chargée de juger le Concours :	
mestre de 1913	544	des prix Montyon, Barbier, Bréant,	
— Observation de l'éclipse partielle de		Godard, du baron Larrey, Bellion,	
Lune du 11 mars 1914, faite à l'Ob-		Mège	466
servatoire de Lyon	776	- Est élu membre de la Commission	400
— Observations de la comète Kritzinger		chargée de dresser la liste des can-	
(1914 a), faites à l'équatorial coudé		didats à la place de Secrétaire per-	
de l'Observatoire de Lyon		pétuel vacante par le décès de M. Ph.	
	999		r/=0
<ul> <li>Observation de l'occultation de la planète Mars, du 30 mai 1914, faite</li> </ul>		van Tieghem	1478
	1559	GUYOU (E.). — Sur l'homogénéité des	
à l'Observatoire de Lyon	-	équations et sur la simplification	
— Observations de la comète Zlatinsky		des problèmes quand certaines	500
(1914 b), faites à l'Observatoire de		quantités deviennent petites	529
Lyon	1560	- Est élu membre des Commissions	
- Observations du Soleil, faites à l'Ob-		chargées de juger les Concours : du	
servatoire de Lyon, pendant le pre-		prix extraordinaire de la Marine,	9.1
mier trimestre de 1914	1648	du prix Plumey	394
GUILLEMARD (H.). — Observations		- Des prix Tchihatchef, Gay, Binoux,	0.4
sur l'action physiologique du cli-	270	Delalande-Guérineau	394
mat de grande altitude	358	- Est élu membre de la Commission	
GUILLET (Léon). — Nouvelles re-		chargée de présenter une question	0 . 4
cherches sur les points de transfor-	,	de prix Gay pour 1915	394
	F	Ţ	
	-	•	
HADAMARD. — Observations au sujet		- Est élu membre de la Commission du	
d'une Communication de M. Paul		Fonds Bonaparte pour 1914	1/40
_	1010		1479
Lévy  — Est élu membre de la Commission	1010	Synthèse au moyen de l'amidure de	
chargée de juger le Concours du Grand Prix des Sciences mathéma-		sodium. Préparation de cétones	
		allylées dérivées des alcoylacétophé-	825
tiques, des prix Francœur, Pon-	201	nones et de la pinacoline	623
celet E \ administration forci	394	Action de l'amidure de sodium sur	
HALE (George-E.) adresse deux fasci-		les allyldialcoylacétophénones. Mé-	
cules des Contributions from the	- 1	thode générale de synthèse des	×006
Mount Wilson Solar Observatory	996	trialcoylpyrrolidones	1086
HALLER (A.) est élu membre de la		HALLER (A.) et CORNUBERT (R.). —	
Commission chargée de juger le		. Alcoylation des cyclopentanones	
Concours: des prix Jecker, Cahours, Montyon (Arts insalubres), La Caze,	305	et rupture de la chaîne cyclique des	
worden larts insamprest. La Laze.	503	L DETIVES LELIZARICOVIES. ED 7. EL 7. DAT	

MM.	Pages		ges.
l'amidure de sodium	298	HATON DE LA GOUPILLIÈRE est	
- Synthèses au moyen de l'amidure		élu membre des Commissions char-	
de sodium. Dérivés de la β-méthyl-	İ	gées de juger les Concours : des prix	
cyclopentanone	1616	Montyon, Fourneyron, Henri de	201
- Synthèses au moyen de l'amidure de	ļ	Parville	394
sodium. Sur des alcoylcyclopenta-	.	— Du prix Montyon (Statistique)	466
nones obtenues par hydrogénation	i	HATT est élu membre des Commissions	
de dérivés non saturés suivie ou non		chargées de juger les Concours : du	
d'alcoylation	1739	prix extraordinaire de la Marine,	2-7
HALLER (A.) et LOUVRIER (JEAN).	İ	du prix Plumey	394
— Synthèses au moyen de l'amidure		- Des prix Tchihatchef, Gay, Binoux,	0 ,
de sodium. Préparation de quelques		Delalande-Guérineau	394
homologues supérieurs des mono et		- Est élu membre de la Commission	
diméthylcamphres, ainsi que des		chargé de présenter une question de	
camphols correspondants	754	prix Gay pour 1917	394
HALLER (A.) et MEYERINGH (J.).		HAUG (ÉMILE). — La zone des collines	
— Sur la diméthylallylacétophé-		jurassiques de Nans (Var)	74
none,	1957	— La zone triasique de l'Huveaune	373
HALLER (A.) et RAMART - LUCAS		HAUSER (Enrique). — Nouveau pro-	
(M <sup>me</sup> ). — Synthèses au moyen de		cédé de recherche et détermination	
l'amidure de sodium. Action des		des hydrocarbures gazeux dissous	00.4
épihalohydrines sur les dialcoylacé-		dans les eaux minérales	634
tophénones. Oxypropylène - dimé-	•	HELBRONNER (André) et BERN-	
thyl-acétophénone et dérivés	1302	STEIN (GUSTAVE) Sur la vulca-	
HAMMARLUND (CARL) et ERIKSSON	Ī	nisation des solutions de caoutchouc	0.40
(JAKOB). — Essais d'immunisation	ı	par les rayons ultraviolets	1343
de la Rose trémière contre la ma	-	HENNEGUY est élu membre des Com-	
ladie de la Rouille (Puccinia Malva	-	missions chargées de juger les Con-	
cearum Mont.)	420	cours : des prix Savigny, Cuvier,	2 - "
HAMY (MAURICE) Sur l'emploi du	ı	Thore	395
prisme objectif à la détermination	1	- Des prix Montyon, Barbier, Bréant,	
des vitesses radiales			100
- Sur l'emplacement à donner à l'Ob		Mège	466
servatoire astronomique du mon	t	- Des prix Montyon (Physiologie expé-	
Blanc	10	rimentale), Philipeaux, Lallemand,	166
- Est élu membre de la Commission	n.	La Caze, Martin-Damourette, Pourat	466
chargée de juger le Concours : de	S	— Du prix Serres	676
prix Pierre Guzman, Lalande, Valz	;,	- Est élu membre de la Commission	
Damoiseau, Janssen	. 394	chargée de présenter une question	466
HAMY (MAURICE) et MILLOCHAU		de prix Pourat pour 1916	400
Effets des variations de voltag	e .	HENRI (Mme Victor). — Étude de	
sur l'intensité des radiations d'ar	c	l'action métabiotique des rayons	
obtenues avec un dispositif aliment	é	ultraviolets. Production de formes	
par du courant alternatif	. 1085	de mutation de la bactéridie char-	1032
HANCOCK (HARRIS). — La fonctio	n	bonneuse	1032
eulérienne généralisée	. 469	HENRI (VICTOR), — Étude de la dis-	
HANRIOT et LAHURE. — Sur les ten	1-	persion des rayons ultraviolets par	7 8 O.D
pératures minima de recuit	. 263	les corps organiques	1892
- Sur l'écrouissage ascendant et de	s-	HENRI (VICTOR) et BIELECKI (JEAN).	
cendant	. 40	Influence de la liaison éthylé-	
HARDY (GH.). — Sur les zéros de l	la	nique et des groupes carbonyl et	
fonction $\zeta$ (s) de Riemann	. IOI	carboxyl sur l'absorption des rayons	567
HARIOT (P.). — Deux Chytridiace		ultraviolets	307
nouvelles	. 170	5 - Contribution à l'étude de la tauto-	
•			

MM.	Pages.	MM.	Pages.
mérie. Étude quantitative de l'ab-		HÖNIGSCHMID (O.) et HOROVITZ	1 4500
sorption des rayons ultraviolets par		(Mile Stéphanie). — Sur le poids	
les dérivés de l'acide acétylacétique.	866	atomique du plomb de la pechblende	
- Errata relatifs à cette Communica-		- Errata relatifs à cette Communica-	1796
tion	983	tion	
- Contribution à l'étude de la tauto-	903	tion	1948
méric Étade que la laulo-		HOROVITZ (STÉPHANIE) et HONIG-	
mérie. Étude quantitative de l'ab-		SCHMID (O.). — Sur le poids ato-	
sorption des rayons ultraviolets par		mique du plomb de la pechblende.	1796
les dicétones de la série grasse	1022	- Errata relatifs à cette Communi-	. 0
Calcul du spectre d'absorption d'un		cation	1948
corps d'après sa constitution chi-		HOUSSAY (FRÉDÉRIC). — La vibration	1940
mique	1114	propulsive. Vol plané et vol battu	
HENRI (VICTOR) et BOLL (MARCEL). —	4	charles oisseem	•
Non-influence de l'oxygène sur cer-		chez les oiseaux	1931
taines méactions plate limit	0	HUMBERT (G.). — Sur quelques fonc-	
taines réactions photochimiques	32	tions numériques remarquables	220
HENRI (VICTOR) et LANDAU (MARC).		- Errata relatifs à cette Communica-	
- Sur l'application de la spectro-		tion	38 o
scopie à l'étude des équilibres chi-		- Sur quelques fonctions numériques	
miques. Les systèmes formés par		remarquables	293
l'acide oxalique et les sels d'uranyle.	181	- Sur quelques fonctions numériques	290
HENRI (VICTOR) et MOYCHO (VEN-		remarquables	-02-
ceslas). — Action des rayons ultra-		- Envata molecular A	1841
violets monochromatiques sur les		- Errata relatifs à cette Communica-	
tissus. Mesure de l'énergie de rayon-		tion	2036
nament assure de l'energie de rayon-		- Est élu membre des Commissions	
nement correspondant au coup de		chargées de juger les Concours : du	
soleil	1509	Grand Prix des Sciences mathéma-	
HÉRISSEY (H.) et AUBRY (A.). —		tiques, des prix Francœur, Pon-	
Synthèse biochimique du méthylga-		celet	394
lactoside a	204	— Du prix Caméré	
HERLANT (M.). — Sur l'existence d'un	- 1	HUMBERT (G.) et LÉVY (PAUL). —	612
rythme périodique dans le détermi-	]	Sun los fonctions - L'AUL). —	
nisme des premiers phénomènes du	- 1	Sur les fonctions abéliennes singu-	
développement parthénogénétique	i	lières de trois variables	1609
expérimental chez l'Oursin	۳۵.	HURWITZ (A.). — Sur les points cri-	
HÉPOILADD (F)	1531	tiques des fonctions inverses des	
HÉROUARD (EDGARD). — Pœcilo-		fonctions entières	1007
gonie pædogénésique chez Chry-	l	HUSSON est présenté en seconde ligne	•
saora isoceles	810	pour la Chaire de <i>Mécanique</i> du	
HÖNIGSCHMID (O.). — Revision du		Conservatoire des Arts et Métiers	923
poids atomique de l'uranium	2004		920
<u>-</u>			
	1	•	
	4		
There was a market and			
IMBEAUX (Ep.). — Un nouveau sys-	1	IOVITCHITCH (MilZ.). — Sur l'ab-	
tème de halage funiculaire électrique		sorption d'acide carbonique de l'air	
des bateaux	461	par l'hydrate de chrome	8.70
	401	par i mydrate de chrome	872
	7	<del>-</del>	
•			
71.00D /0			
JACOB (CHARLES) et FALLOT (PAUL).	1	JADIN (F.) et ASTRUC (A.).—Le man-	
— La nappe de charriage du		ganèse dans quelques sources du	
Montsech, en Catalogne	1222	massif vosgien	002
	I		903

TABLE	DES	AUTEURS.	2095
MM. Pag	ges. ]	MM.	Pages.
JAGER (F.). — Sur l'application de la méthode de Fredholm aux marées		de l'hydrogène et de l'oxygène  — Sur l'oxydation et la réduction du	501
d'un bassin limité par des parois	į	cuivre	1801
- Sur l'application de la méthode de	616	JOLEAUD (L.). — Sur la géologie du djebel Filfila (Algérie)	283
Ritz à certains problèmes de Phy- sique mathématique et en particu-		<ul> <li>Sur la détermination orientale de la chaîne Numidique (Algérie)</li> </ul>	
lier aux marées	160 437	JOLIBOIS (Pierre). — Au sujet de la	
JANDRIER (Ed.) adresse une Note		Note de M. R. Goubau sur le point de fusion de l'arsenic	184
intitulée : « Considérations sur les poids atomiques des corps appar-		JORDAN est élu membre de la Com- mission chargée de juger le Concours	
tenant aux séries $M^2O$ , $MO$ et $M^2O^3$ »	385	du Grand Prix des Sciences mathé- matiques, des prix Francœur, Ponce-	
JAVAL (A.). — Variations de la conduc-	j	let	394
tivité électrique des humeurs de l'or- ganisme	428	JOUBIN(Louis). — Sur deux cas d'incu- bation chez des Némertiens antarc-	
JAVILLIER (M.). — Une cause d'er- reur dans l'étude de l'action biologi-		tiques	43o
que des éléments chimiques : la pré-		Eur les Chétognathes des croisières	
- Utilité du zinc pour la croissance	140	de S. A. S. le Prince de Monaco  JOUNIAUX (A.) et PASCAL (PAUL).	
de l'Aspergillus niger (Sterigmatocys- tis nigra V. Tgh.). cultivé en mi-		— Densité de quelques métaux à l'état liquide	414
	216	<ul> <li>Errata relatifs à cette Communica-</li> </ul>	
borique dans les substances alimen-		tion JUNGFLEISCH (E.) est élu membre	1608
taires ou autres	357	de la Commission chargée de juger le Concours des prix Jecker, Ca-	
dier la puissance des oscillations captées dans une réception de télé-		hours, Montyon (Arts insalubres), La Caze	
graphie sans fil	784	JUNGFLEISCH (E.) et LANDRIEU	
	780	(Рн.). — Recherches sur les sels acides des acides bibasiques. — Sur	
JOANNIS (A.). — Sur la constitution du potassium-carbonyle 8	874	les camphorates droits  — Recherches sur les sels acides des	445
JOANNIS (Jacques). — Influence cata- lytique du kaolin sur la combinaison	-74	acides bibasiques	1306
ry arque du kaonn sur la comminaison	ı		
	K		
KAMPÉ DE FÉRIET (J.) et APPELL	1	KERFORNE (F.). — Sur la présence	
(P.). — Sur la convergence des séries procédant suivant les polynomes		de Calymmene Blumenbachi Brongn. dans le Gothlandien de Bretagne	1458
d'Hermite ou les polynomes ana- logues plus généraux 3	381	KIMPFLIN (G.). — Les lois de la crois- sance physique pendant l'enfance et	-
KARPOWICZ (A.) et SCHIDLOF (A.). — Sur l'évaporation des sphérules		l'adolescence	801
de mercure maintenues en suspen-	].	KLEMENSIEWICZ (Z.). — Sur les pro- priétés électrochimiques du radium	
KERAVAL (E.). — Sur une famille de	92 238	B et du thorium B	1889
C. R. 1914, 1° Semestre. (T. 158.)		269	

MM.	Pages.	MM.	Pages.
fates	487	gravitation	932
KŒNIGS (G.). — Sur une nouvelle for-	•	KOWALSKI (J. de). — Sur un phéno-	
mule exprimant la puissance indi-	•	mène lumineux explosif dans l'azote	
quée d'un moteur à quatre temps en		raréfié	625
fonction d'éléments expérimentaux.	1877		
KŒNIGS (M <sup>11e</sup> G.). — Recherches sur		du cadmium et du zinc	788
l'excitabilité des fibres pigmento-		— L'étincelle oscillante comme source	
motrices	1916	économique de rayons ultraviolets.	1337
KOLLMANN (Max) et PAPIN (Louis).		KOWALEWSKI (G.). — La Géométrie	
<ul> <li>Sur le chondriome du corps de</li> </ul>		intrinsèque et la première proposi-	
Malpighi de l'æsophage; significa-		tion fondamentale de Sophus Lie	554
tion des filaments de Herxheimer	57		
KOPACZEWSKI (W.). — L'influence	<b>.</b>	nes métamorphiques à l'île de Séri-	
des acides sur l'activité de la mal-		phos (Archipel)	720
tase dialysée	640		
- Recherches sur la composition de la		tant entre l'île de Sériphos et les for-	
scille : le principe toxique	1520	mations environnantes	878
KORN (A.). — Sur le problème des	;	— Errata relatifs à cette Communica-	
sphères pulsantes et la théorie de la		tion	1735
			-
	I		
	, T	-	
LABBÉ (Alphonse) adresse un Rapport	1	chargée de présenter une question	
sur l'emploi qu'il a fait et sur les		de prix Alhumbert, de Grand Prix	
expériences qu'il a exécutées à l'aide		des Sciences physiques	676
de la subvention qui lui a été ac-		— Est élu membre de la Commission	-,-
cordée sur le Fonds Bonaparte en		technique de la Caisse des recher-	
1913	1405	ches scientifiques	1862
LABBÉ (Léon) est élu membre des		— Est élu pecrétaire perpétuel, en rem-	
Commissions chargées de juger les		placement de M. Ph. van Tieghem	1646
Concours : des prix Montyon, Bar-		— Adresse des remercîments à ses Con-	•
bier, Gréant, Godard, du baron		frères, à l'occasion de son élection	
Larrey, Bellion, Mège		comme Secrétaire perpétuel	1737
- Des prix Montyon (Physiologie expé-		- M. le Secrétaire perpétuel signale par-	
rimentale), Philipeaux, Lallemand,		mi les pièces imprimées de la Corres-	
La Caze, Martin-Damourette, Pourat		pondance : Diverses publications	
- Du prix Montyon (Statistique)	466	de la Société d'Histoire naturelle	
- Est élu membre de la Commission		d'Autun; de MM. Jean Escard, Mau-	
chargée de présenter une question de		rice d'Ocagne, Fritz Sarasin et Jean	
prix Pourat pour 1916		Roux, Paul Stroobant	1863
LABROUSTE(HENRI).—Sur une trans-	•	LADENBURG (R.) et REICHE (F.)	
formation moléculaire des couches		— aur la répartition de l'énergie	
minces étendues sur l'eau	627	dans les raies du sodium	1788
LACOSTE et BONNEFON. — Re-	•	LAHURE et HANRIOT. — Sur les tem-	
cherches expérimentales sur la greffe	<b>;</b>	pératures minima de recuit	262
de cornée	2017	<ul> <li>Sur l'écrouissage ascendant et descen-</li> </ul>	
LACROIX (A.).—Les latérites de Guinée	. 835	dant	404
- Est élu membre des Commissions		LAHY (JM.) — Les signes objectifs de	
chargées de juger les Concours : du		la fatigue dans les professions qui	
prix Wilde	538	n'exigent pas d'efforts musculaires.	727
- Du prix Bordin (Sciences naturelles).		— Les effets comparés sur la pression du	
- Est élu membre de la Commission		sang de la fatigue physique produite	

MM. Pa	ges.	MM.	Pages.
par une marche prolongée et de la	-8	de la température extérieure	732
fatigue psychique résultant d'un		LAPICQUE (Mme M.), LAPICQUE	
travail d'attention	1913	(Louis) et LEGENDRE (R.)	
LALLEMAND (CH.) présente des docu-	- 3	Changement d'excitabilité des nerfs	
ments relatifs à la réforme du ca-	Ì	conditionné par une altération de	
	537	leur gaine de myéline	802
lendrier	753	— Sur les altérations de la gaine de myé-	
— Sur le cadran de 24 heures  — Errata relatifs à cette Communication.	907	line produites par divers poisons	
C Is assessed de litro	1297	nerveux	1592
— Sur la question du litre	1297	LA PORTE (F.). — Sur la compensa-	
- Présente à l'Académie un exemplaire	- {	tion d'un quadrilatère	1667
du Compte rendu des travaux effec-		LA RIBOISIERE (J. DE) et LASSUS	,
tués en 1913 par le service du Nivel-	000	(J. DE) adressent une Note inti-	
lement général de la France  — Est élu membre des Commissions	920	tulée : « Sur un nouveau moteur	
	ì	rotatif sans mouvement alternatif ».	1047
chargées de juger les Concours : du		LASSIEUR (A.) et KLING (André). —	47
prix extraordinaire de la Marine,	394	Dosage physico-chimique des sul-	
du prix Plumey	594		487
— Des prix Tchihatchef, Gay, Binoux,	30/	LASSUS (J. DE) et LA RIBOISIÈRE	4-7
Delalande-Guérineau	394	(J. DE) adressent une Note inti-	
- Est élu membre de la Commission		tulée: « Sur un nouveau moteur	
chargée de présenter une question	201	rotatif sans mouvement alternatif ».	1047
de prix Gay pour 1917	394	LAURENT (O.). — Accidents nerveux	
LAMBERT et APPELL font hommage		produits à distance par les projec-	
d'un article de l'édition française de		tiles de guerre	1211
l'Encyclopédie des Sciences mathéma-	65-	LAVERAN (A.). — L'agent du debab	
tiques sur les Fonctions sphériques.	657	d'Algérie est le Trypanosoma sou-	
LAMOTHE (DE). — Les anciennes		danense (Laveran)	96
nappes alluviales et terrasses du		- Nouveaux faits tendant à démontrer	-
Rhône et de l'Isère, près de Va-	1830	que le kala-azar méditerranéen	
lence	1630	doit être identifié au kala-azar in-	
LANDAU (E.) et BOHR (H.). — Sur les	* 06	dien	1060
zéros de la fonction $\zeta(s)$ de Riemann	106	— Fait hommage à l'Académie du Tome	
LANDAU (MARC) et HENRI (VICTOR).		VI du Bulletin de la Société de Pa-	
— Sur l'application de la spectro-		thologie exotique	675
scopie à l'étude des équilibres chimi-		- Est élu membre des Commissions	
ques. Les systèmes formés par l'acide	+Q+	chargées de juger les Concours : des	
oxalique et les sels d'uranyle	181	des prix Montyon, Barbier, Bréant,	
LANDRIEU (PH.) et JUNGFLEISCH		Jodard, du baron Larrey, Bellion,	'
(E.). — Recherches sur les sels		Mège	
acides des acides bibasiques. — Sur	•	— Des prix Montyon (Physiologie expé-	
les camphorates droits. II. Campho-	115	rimentale), Philipeaux, Lallemand,	
rates d-métalliques divers	445	La Caze, Martin-Damourette, Pou-	
— Recherches sur les sels acides des	-206	rat	
acides bibasiques	1306	— Du prix Lonchampt	*
LANQUINE (Antonin) et BERTRAND		— Du prix Serres	_
(Léon). — Sur la prolongation de la		- Est élu membre de la Commission	
nappe des Bessillons dans le sud-		chargée de présenter une question	
ouest des Alpes-Maritimes, jusqu'à	2-6	de prix Pourat pour 1916	466
la vallée du Var	376	LAVERAN (A.) et FRANCHINI (G.)	
- Nouvelles observations sur la tec-		- Infection naturelle du rat et de	
tonique du sud-ouest des Alpes-	1460	1	:
Maritimes	1400	parasitées par Herpetomonas Pattoni	450
LAPICQUE (Louis). — Sur l'économie		— Infection de la souris au moyen des	
d'aliments réalisable par l'élévation		Interment do la soutie da mojon de	

MM.	Pages.	MM.	Pages.
Flagellés de la puce du rat, par la		naturelles)	614
voie digestive	770		
LÉAUTÉ (André). — Au sujet de la	. ,,	Lycénide élevée dans des galles	
propagation des surtensions sur une		d'Acacia par des fourmis du genre	
ligne électrique hétérogène	1166		**0#
— Sur la théorie mathématique du fonc-	1100	LECORNU (L.). — Sur un projet de	1127
tionnement des lignes électriques			-0
		« Monument de l'heure »	18
formées de deux tronçons différents.		— Errata relatifs à cette Communica-	
— Sur le problème des deux lignes élec-	_	tion	152
triques branchées en séries	1989	— Est élu membre des Commissions	
LÉAUTÉ (HENRY) est élu membre		chargées de juger les Concours :	
des Commissions chargées de juger		des prix Montyon, Fourneyron,	
les Concours : des prix Montyon,		Henri de Parville	394
Fourneyron, Henri de Parville	394	- Du prix extraordinaire de la Marine,	-
- Du prix extraordinaire de la Marine,		du prix Plumey	374
du prix Plumey	394	— Du prix Caméré	612
— Du prix Caméré	612	LEDUC (A.). — Densité et masse ato-	
LEBEAU (P.) et PICON (M.) Hy-		mique du néon	864
drogénation par le sodammonium		LEENHARDT (CH.) et BOUTARIC (A.).	004
des carbures cycliques. Préparation		— Sur la chaleur de fusion des sels	
du tétrahydure de naphtaline	1514	hydratés et des hydrates en général.	lml
LEBLANC fils (Maurice) et DARMOIS	1314		474
(Eugène). — Sur la possibilité d'un		LEGENDRE (R.), LAPICQUE (Mme M.)	
		et LAPICQUE (Louis). — Change-	
arc alternatif dans la vapeur de	٠	ment d'excitabilité des nerfs con-	
mercure	258	ditionné par une altération de leur	
— Sur le fonctionnement de l'arc alter-		gaine de myéline	803
natif à vapeur de mercure	401	— Sur les altérations de la gaine de	
LÉCAILLON. — La Parthénogenèse		myéline produite par divers poisons	
rudimentaire chez le Faisan doré		nerveux	1592
(Phasianus pictus L.)	55	LÉGER (E.). — Sur la constitution de	•
<ul> <li>Sur la fécondité du Négril des luzer-</li> </ul>		l'homonataloïne et de la nataloïne.	185
nes (Colaspidema atra Latr.)	137	- Les isomères optiques de l'homona-	
- Sur les analogies de structure qui exis-	1	taloïne et de la nataloïne; leurs	
tent entre l'ovaire de certains in-	1	transformations réciproques	1189
sectes(les Collemboles) et celui de cer-	1	- Nouvelle méthode de transformation	1109
tains Crustacés entomostracés (les	1	de la barbaloïne en β-barbaloïne	T003
Chirocéphales)	280	LEGER (Louis). — Sur un nouveau	1903
— Sur les phénomènes de parthéno-	200		
genèse naturelle rudimentaire qui	į	Protiste du genre Dermocystidium	0
se produisent chez la Tourterelle	J	parasite de la Truite	807
		LEHMANN (O.). — Sur un brusque	
rieuse (Turtur risorius) Sws	1714	changement de la forme des cristaux	
— Sur l'existence de phénomènes de par-		liquides, causé par une transforma-	
thénogenèse naturelle rudimentaire		tion moléculaire	389
chez le Crapaud commun (Bufo	_	— Sur les effets de succion observés	
vulgaris Laur.)	1928	dans les cristaux liquides en voie	
LE CHATELIER (HENRI) fait hom-		de bourgeonnement (formes myéli-	
mage à l'Académie d'un Volume		niques)	1100
qu'il vient de publier sous le titre :	1	LEMATTE (L.). — Dosage des acides	
La silice et les silicates	675	monoaminés dans le sang	1379
- Est élu membre des Commissions		LEMOINE (Georges) est élu membre	. 0
chargées de juger les Concours:	1	de la Commission chargée de juger	
des prix Jecker, Cahours, Montyon	ı	le Concours des prix Jecker, Ca-	
(Artsinsalubres), La Caze	395	hours, Montyon (Arts insalubres),	
- Des prix Caméré, Bordin (Sciences	99	La Caze	395
T / /	- 1		აგა

poderma bovis et les moyens de le

812

968

LE MORVAN (C.). - M. Puiseux pré-

M. C. Le Morvan.....

LEPAPE (ADOLPHE) et MOUREU

sente les deux premiers fascicules

de la Carte photographique et systé-

matique de la Lune, établie par

(CHARLES). - Hélium des grisous

et radioactivité des houilles.....

les mélanges gazeux naturels.....

Font hommage d'un Mémoire sur

les gaz rares des grisous.....

Aspergillus. Les expériences de M. Coupin et de M. Javillier.....

riences sur l'absorption des gaz

grisou.....

de grisou et de divers gaz.....

ment ou réduction des phonogram-

mes....

diméthyliques des glycols acétylé-

6-diol-1.8....

tréponème de la paralysie géné-

rale.....

Green et de Neumann.....

Sur les fonctions abéliennes singulières de trois variables.....

relatifs à une Note du 29 dé-

cembre 1913 intitulée : « Intégra-

tion de l'équation  $\Delta^2 u = ke^u$  sur

une surface fermée ».....

tation conforme.....

roscopique par vision directe des

spectres des rayons de Röntgen....

d'obtenir très rapidement les spec-

tres des rayons de Rôntgen.....

glage d'une lunette en autocollima-

944

– Sur un nouveau procédé permettant

LIPPMANN (G.). - Méthode pour le ré-

LÉVY (PAUL). - Sur les fonctions de

LÉVY (PAUL) et HUMBERT (G.). —

LICHTENSTEIN (Léon). — Errata

LINDELÖF (Ernst). — Sur la représen-

LINDEMANN (F.-A.) et BROGLIE (MAURICE DE). — Observation fluo-

- Sur l'inflammabilité des mélanges

LE ROY (Georges-A.). — Agrandisse-

LESPIEAU (R.). - Passage des éthers

LEVADITI (C.) et MARIE (A.). -

L'azote brut (azote + gaz rares) dans

LEPIERRE (CHARLES). — Zinc et

LEPRINCE-RINGUET (F.). Expé-

par la houille...... Sur les limites d'inflammabilité du

MM.	Pages	. MM.	Pages.
LUDWIG (ALEXANDRU) et BOURQUE-		du gonocoque aux basses tempéra-	- 4505
LOT (Em.).—Synthèse biochimique		tures	130
de l'o-méthoxybenzylglucoside β	0	— Sur la vaccination antityphique par	·
et du m-nitrobenzylglucoside β  — Synthèse biochimique de l'anisylglu-	1037		197
coside β (p-méthoxybenzylgluco-		- Quelques considérations nouvelles	
side $\beta$ ).	1377	à propos des cultures de gonoco-	_
LUGEON (MAURICE). — Sur l'ampleur	20//	ques  — Sur la vitalité des cultures de gono-	1287
de la nappe de Morcles	2029	coques	T800
LUMET (G.). — Sur l'essai des huiles	Ü	LUSIN (N.). — Sur un problème de	1820
de graissage pour moteurs à explo-		M. Baire.	1258
sions	172	LUTAUD (Léon). — Sur les plages sou-	2200
LUMIÈRE (Auguste) et CHEVRO-		levées de la côte de l'Estérel	1726
TIER (JEAN). — Sur la résistance		1.	•
		M	
			- 12
MACÉ (E.) adresse une Note intitulée:		MANGIN (J.) fait hommage à l'Aca-	
« Saccharomyces viridis, levure verte		démie d'un Mémoire intitulé : La	
de l'eau, à pigment donnant les réac-		flore planctonique de la rade de Saint-	
tions spectrales de la matière chloro-		Vaast-la-Hougue	1558
phylienne »	905	— Est élu membre des Commissions	
MACQUAIRE (P.). — Essai de la dia-	•	chargées de juger les Concours : de	
stase amylolytique du pancréas MAGNAN (A.). — Les caractéristiques	1289	prix Desmazières, Montagne, De	
des Oiseaux marins	805	Coincy.	395
MAGROU (J.). — Symbiose et tubérisa-	805	— Du prix Lonchampt	538
tion chez la Pomme	<b>5</b> 0	MANOUÉLIAN (Y.). — Recherches cytologiques dans le tétanos hu-	
MAILHE (A.) et SABATIER (PAUL).		main	T00 T
<ul> <li>Sur les éthers oxydes du carva-</li> </ul>		MAQUENNE (L.) est élu membre des	1921
crol	608	Commissions chargées de juger les	
— Sur l'emploi de l'oxyde manganeux		Concours : des prix Jecker, Cahours,	
pour la catalyse des acides : prépa-	- 1	Montyon (Arts insalubres), La Caze.	395
ration d'acétones grasses et ary- liques	920	— Du prix Jérome Ponti.	612
- Sur l'emploi de l'oxyde manganeux	83o	MAQUENNE (L.) et DEMOUSSY (E.).	
pour la catalyse des acides : prépa-	- 1	— Sur la mobilité de la potasse dans les tissus végétaux	T/00
ration d'aldéhydes et d'acétones		MARAGE. — Étude et traitement du	1400
pentaméthyléniques. Formation des		bégaiement par la Photographie	730
cyclopentylamines	985	<ul> <li>Action sur certains organismes d'un</li> </ul>	
MALAQUIN (A.) et MOITIÉ (A.).		courant d'eau artificiel	884
Observations et recherches expérimentales sur le cycle évolutif du		- Sensibilité de l'oreille physiologique	
puceron de la Betterave (Aphis evo-		pour certains sons musicaux	1438
	1371	MARCELIN (R.). — Expression des vi-	
MALDINEY Sur une réaction colorée	10/1	tesses de transformation des sys- tèmes physico-chimiques en fonc-	
présentée par l'hydroquinone à l'état	1	tion de l'affinité	116
solide	1782	— Influence de la température sur les	110
MALMEJAC (F.). — De l'importance du		vitesses de transformation des sys-	
dosage des chlorures pour la surveil-		tèmes physico-chimiques	407
lance et l'appréciation des eaux		<ul> <li>Evaporation des liquides et des so-</li> </ul>	•
d'alimentation	65o	lides faiblement surchauffés	1419

2099

MM.	Pages	· MM	
tion que l'Académie a faite de	r ages		Pages
M. Charles Richet pour occuper, dans		ganiques	122
la Section de Médecine et Chirurgie,		MOUREU (CHARLES) est élu membre des	
la place vacante par le décès de		Commissions chargées de juger les	
M Lucas-Championnière		Concours : des prix Jecker, Cahours,	
M. Lucas-Championnière.	217	Montyon (Arts insalubres). La Caze.	395
- Adresse ampliation de Décret ap-		— Du prix Bordin (Sciences naturelles)	612
prouvant l'élection de M. A. Lacroix		MOUREU (CHARLES) et BONGRAND	
comme Secrétaire perpétuel, à la		(JACQUES-CH.). — Sur le sous-	
place de M. Ph. van Tieghem	1737	azoture de carbone. Action de	
MIRAMOND DE LAROQUETTE. —		l'ammoniac et des amines	roon
Variations de la ration alimentaire		MOUREU (CH.) et LEPAPE (AD.) —	1092
et du poids du corps sous l'action du		Hélium des grisous et radioactivité	
rayonnement solaire dans les di-		des houilles	£.0
verses saisons. Nutrition par la		- L'azote brut (azote + gaz rares)	598
chaleur	586	dans les mélanges general	
MIRONESCU (Theodor). — L'action	-	dans les mélanges gazeux naturels.	839
de quelques substances pharmaceu-		MOUREU (CHARLES) et LEPAPE	
tiques sur le développement du		(Adolphe) font hommage d'un Mé-	
cancer expérimental	893	moire sur les gaz rares des grisous	1753
MOITIÉ (A.) et MALAQUIN (A.). —	093	MOUREU (CHARLES) et MIGNONAC	
Observations et recherches expé-		(Georges). — Sur une nouvelle	
rimentales sur le cycle évolutif du		classe de substances azotées : les	
puceron de la Betterave (Aphis		cétisocétimines	1395
evonymi Fb.)	_ 1	- Sur la diagnose des bases primaires,	_
MONTESSUS DE BALLORE (DE). —	1371	secondaires et tertiaires	1624
Sur la distribution man diel 1		MOUTIER (A.). — Sur le stigmate de	
Sur la distribution mondiale de la		I hypertension artérielle	59o
sismicité	440	- Interdépendance de l'hypotension	·
- Sur les phénomènes lumineux ayant	ł	artérielle périphérique et de l'hyper-	
accompagné le tremblement de terre	.	tension artérielle viscérale	1440
de la Rauhe Alb, le 16 novembre	- 1	MOYCHO (VENCESLAS) et HENRI (VIC-	-440
1911	749	TOR). — Action des rayons ultra-	
- Sur l'origine épirogénique probable		violets monochromatiques sur les	
des tremblements de terre du détroit	1	tissus. Mesure de l'énergie de rayon-	
de Cook (Nouvelle-Zélande)	1835	nement correspondant au coup de	
MOORE (CHN.). — Sur la relation entre	1	goloni.	T 500
certaines méthodes pour la somma-	1	MÜNTZ (A.) est élu membre des Com-	1509
tion d'une série divergente	1774	missions chargées de juger les Con-	
MOREAU (G.). — Sur les couples à	***	cours : des prix Savigny, Cuvier,	
flammes chlorées	260	Thore	
MOREAU (L.) et VINET (E.). — Sur		Thore	395
une méthode de dosage de traces		— Du prix Saintour.	538
d'arsenic de l'ordre du millième de	1.	MÜNTZ (CHH.). — Sur une propriété	
mailliana and an and an an an an an an an an an an an an an	869	des polynomes de Bernoulli	864
MOULIN (MARCEL). — Sur les courbes	009	MURAT (M.) et SABATIER (Paul). —	
terminales des spiraux; influence	- 1	Préparation par catalyse de la déca-	
der tormon der anna 1 I	07/	hydroquinoléine et de la décahy-	
- Influence de la raquette sur le déve-	014	droquinaldine.	309
loppement concentrique des spiraux	-	- Contributions à l'étude du benzhy-	•
des chronomètres		drol; préparation du benzhydrol ou	
- Sur la position du centre de gravité	III	du tétraphényléthane symétrique	
des spiraux munis de courbes termi-		(suite)	534
nolog this	, 1-	<ul> <li>Hydrogénation directe par catalyse</li> </ul>	•
IOURELO (José Rodriguez). — Sur	409	des acétones diaryliques et des	
la phototropia des serettes :	l	alcools aryliques; préparation des	
la phototropie des systèmes inor-	1		760

N

NAGEOTTE (J.). — Sur quelques particularités de la fibre nerveuse des batraciens et sur les soi-disant altérations de la gaine de myéline, considérées comme conditionnant des changements d'excitabilité des nerfs.  NEUVILLE (HENRI) et GAUTRELET (JEAN). — Sur le sang du Mammouth	1444 593 1322	GES). — Les spirilles de la fièvre récurrente sont-ils virulents aux phases successives de leur évolution chez le pou ? Démonstration de leur virulence à un stade invisible  NODON (Albert) adresse une Note intitulée : « Recherches sur une gamme harmonique naturelle »  NÖRLUND (NE.). — Sur les séries de facultés	1815 595 1252 1325
mélanges liquides d'oxygène et	1	gène et d'azote	1074
PAINLEVÉ est adjoint à la Commission des Poids et Mesures  — Est élu membre de la Commission chargée de juger le Concours du Grand Prix des Sciences mathématiques, des prix Francœur, Poncelet  PAL (Jules).—Sur des transformations de fonctions qui font converger leurs séries de Fourier  PAPIN (Louis) et KOLLMANN (Max).  — Sur le chondriome du corps de Malpighi de l'œsophage; signification des filaments de Herxheimer  C. R., 1914, 1° Semestre. (T. 15	57	PARENTY (H.) est élu Correspondant de l'Académie pour la Section de Mécanique  Demande l'ouverture d'un pli ca- cheté et donne lecture d'une Note « Sur la concentration par le froid des extraits végétaux liquides »  Sur la glaciation du vin, du lait et d'autres liquides alimentaires  Sur un régulateur du débit de l'eau des rigoles et des réservoirs à ni- veau libre	320 920 921 1317
G. 16, 1914, 1 Contrate Ct (1, 10	~,.	•	

	MM.	Pages	.   MM.	Dages
	travers les orifices	197	.	Pages
	PARODI (H.). — Sur une disposition	-97	PERRIER (ALBERT) et ONNES (HKa-	658
	de bagues ou de balais pouvant rem-		TENTERE (ALBERT) & ONNED (HNA-	
	placer le collecteur dans les dyna-		MERLINGH). — Sur l'aimantation	
	mag flactriques	•	des mélanges liquides d'oxygène	
	mos électriques	697		
	PASCAL (PAUL) Propriétés magné-		tances mutuelles des molécules sur	
	tiques des métaux alcalins en com-		le paramagnétisme	941
	binaison	37		٠.
	— Le sulfocyanure d'uranyle	1672	magnétiques des mélanges d'oxy-	
	- Les propriétés diamagnétiques des	•	gène et d'azote	TO=/
	éléments suivent une loi pério-		PERRIER (EDMOND) est élu membre	1074
	dique	1895	des Commissions chargées de juger	
	PASCAL (PAUL) et JOUNIAUX (A.).	1093	les Concerns des misses de juger	
	— Densité de quelques métaux à		les Concours : des prix Tchihatchef,	
	l'état liquide	,	Gay, Binoux, Delalande-Guérineau.	394
	l'état liquide	414		395
	- Errata relatifs à cette Communica-		- Des prix Desmazières, Montagne,	
	tion	1608		395
	PCHÉBORSKI (A.). — Sur une géné-		— Des prix Savigny, Cuvier, Thore	3 <b>9</b> 5
	ralisation d'un problème de Tchébis-		- Des médailles Arago, Lavoisier,	
	cheff et de Zolotareff	619	Berthelot	466
	PECZALSKI (THADÉE). — L'échelle		- Des prix Henri Becquerel, Gegner,	400
	différentielle des températures	1164	Lannelongue, Gustave Roux, Tré-	
	PELABON (H.). — Étude thermo-élec-		mont	466
	trique des mixtes sélénium-anti-		— Du prix Henri de Parville	538
	moine	1669	— Du prix Houllevigue	612
	— Sur le pouvoir thermo-électrique des	v	— Du prix Serres	
	séléniures d'étain	1897	- Est élu membre des Commissions	676
	PELLEGRIN (JACQUES). — Sur les	1097	charging de mainte des Commissions	
	Athérinidés des eaux douces de Ma-		chargées de présenter une question	
	dagascar	432	de prix Gay pour 1917	394
	- Adresse un Rapport sur l'emploi	402	— Du Grand Prix des Sciences physi-	
	qu'il a fait de la subvention qui lui		ques	676
	a été accordée sur le Fonds Bona-		- Est élu membre de la Commission	
	parte en 1913	-22-	chargée de dresser la liste des can-	
	PENEOLD (W. I) at VIOLER (II)	1559	didats à la place de Secrétaire per-	•
	PENFOLD (WJ.) et VIOLLE (H.). —		pétuel vacante par le décès de	
	Sensibilisation de l'organisme à cer-		M. Ph. van Tieghem	1478
	tains produits bactériens par l'hé-		PERRIER (RÉMY) et FISCHER (H).	
	matolyse	521	- Sur l'existence de spermato-	
•	PENKIEWITSCH (B.) et WOLOG-		phores chez quelques Opistho-	
	DINE (S.). — Sur la chaleur de		branches	1366
	formation de sulfure de manganèse.	498	PERRIN (JEAN). — Compressibilité os-	
	PÉRIGAUD (A.) demande l'ouverture		motique des émulsions considérées	
	d'un pli cacheté contenant une		comme des fluides à molécules vi-	
	« Note relative à un procédé séro-		sibles	1168
	thérapique pouvant être essayé		PÉZARD (A.). — Développement expé-	1100
	contre les cancers et contre d'autres		rimental des ergots et croissance	
	maladies infectieuses »	1769	de la crête chez les femelles des	
	PEROT (A.) et DESLANDRES (H.). —	-700	Gallinggie	r-2
	Contribution à la réalisation de	l	Gallinacés	513
	champs magnétiques élevés. Concen-		PHISALIX (Mme Marie). — Proprié-	
	tration des ampères-tours dont un		tés venimeuses de la salive paro-	
	très petit volume	226	tidienne d'une couleuvre aglyphe,	
	- Projet d'un électro-aimant suscep-	220	Coronella austriaca Laurenti	1450
	tible de donner un champ magné-	İ	PHILIP (ALEXANDRE). — Sir William	
	ac admer an champ magne-	1	Ramsay signale le projet de réforme	

MM.	Pages.	MM.	Pages.
du Calendrier de M. A. Philip	8 <b>5</b> 0	lumineuses	274
PICARD (Émile). — Quelques ré-	- 1	PIETTRE (MAURICE). — De la tyrosine	
flexions sur certains résultats de		cristallisée dans les fermentations	_
Henri Poincaré concernant la mé-		microbiennes	1934
canique analytique	1241	PIETTRE (M.) et VILA (A.). — Ob-	
- Est adjoint à la Commission des		servations sur le fibrinogène et le	
Poids et Mesures	235	plasma oxalaté	637
— Est élu membre des Commissions		PISANI (F.). — Sur des calcites très	
chargées de juger les Concours :		phosphorescentes par l'action de la	
du Grand Prix des Sciences mathé-		chaleur	1121
matiques, des prix Francœur, Pon-	٠ إ	PLATRIER (CH.). — Sur une pro-	
celet	394	priété caractéristique des surfaces	
— Des prix Hébert, Hughes, Victor		à courbure totale négative con-	_ ,
Roulin, La Caze	394	stante	24
— Des prix Pierre Guzman, Lalande,		POESCHL (THEODOR). — Sur une éva-	00-
Valz, Damoiseau, Janssen		, luation des potentiels	1982
- Du prix Montyon (Statistique)		POLYA (G.). — Sur une question con-	330
— Du prix Binoux (Histoire des		cernant les fonctions entières	
Sciences)		POPOVICI (C.). — Sur une équation	1866
— Des prix Henri Becquerel, Gegner		fonctionnelle	
Lannelongue, Gustave Roux, Tré-		buration des aciers dans les mé-	
mont		langes fondus de chlorure et de	
— Des prix Wilde, Henri de Parville.		cyanure de potassium	1025
— Des prix Houllevigue, Jérôme Ponti		- Sur le revenu et le recuit après	
<ul> <li>Du prix Jean-Jacques Berger</li> <li>Est élu membre de la Commission</li> </ul>		trempe des alliages cuivre-étain	
chargée de présenter une question		et cuivre-zinc	1174
de prix Alhumbert		POZZI est présenté en seconde ligne pour	
PICK (G.). — Sur l'évaluation des dis		la place vacante, dans la Section	
tances dans l'espace fonctionnel		de Médecine et Chirurgie, par le	
PICK (G.) et FRANCK (Ph.). — Su		décès de M. Lucas-Championnière	
quelques mesures dans l'espace fonc		PRILLIEUX (Ed.) est élu membre	:
tionnel		de la Commission chargée de juger	
PICON (M.) Sur la préparation du		le Concours : des prix Desmazières	
butine pur		Montagne, De Coincy	395
- Préparation du pentine normal		— Du prix Lonchampt	538
Remarques sur les points de fusion		PRILLIEUX (Ed.) et MARCHAL (P.)	l
et d'ébullition des premiers terme		font hommage du Tome I des	
des carbures acétyléniques vrai	s	Annales du Service des Epiphyties	
normaux			
PICON (M.) et LEBEAU (P.)		sur M. R. Radau	
Hydrogénation par le sodammo	-	- Présente les deux premiers fascicules	
nium des carbures cycliques. Prépa		de la Carte photographique et systé	-
ration du tétrahydrure de naphta		matique de la Lune, établie par	
line		M. C. Le Morvan	
PIERON (HENRI). — De la décrois		- Est élu membre de la Commission	
sance, en fonction des intensité		chargée de juger le Concours : de	•
d'excitation, du rapport de la pé		prix Pierre Guzman, Lalande Valz, Damoiseau, Janssen	
riode latente à la période total		vaiz, Damoiscau, Janssen	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •
d'établissement pour les sensation	ıs	1	

Q

MM. QUÉNU est présenté en seconde ligne pour la place vacante, dans la Sec-		MM.  nière  QUINTARET (G.) et VAYSSIÈRE (A.)	Pages. 150
tion de Médecine et Chirurgie, par le décès de M. <i>Lucas-Champion</i> -	•	— rur un cas d'hermaphrodisme d'un Scyllium stellare, L	2013
	F	· }	
RABAUD (ÉTIENNE). — Étude expérimentale d'un instinct.  — Recherches sur la télégonie	53 1204 685 1302 278 395 565 576 2002	des candidats à la place vacante, dans la Section de Médecine et Chirurgie, par le décès de M. Lucas-Championnière	23 . 150 . 1711 . 1788 . 248 . 929 . 1778 . 1766 . 946
REBOUL (G.). — Sur l'action sélective des métaux dans l'effet photo-électrique	477	par les mouvements alpins  — Sur la constitution géologique de la partie septentrionale du département du Var	211
vouloir bien le compter au nombre	]-	— Sur les accidents secondaires qui ont	285

•	Dames I	MM I	Pages.
AM.	Pages.	MM. niques dans les fleurs de Cobæa scan-	
affecté le massif autochtone de la	اً م ت		955
Lare, près la Sainte-Baume	526	dens	955
RICHET (CHARLES) est présenté en	l ·	ROSENBLATT (ALFRED). — Sur certai-	
première ligne pour la place vacante	·	nes intégrales d'un système de deux	
dans la Section de Médecine et de	;	équations différentielles ordinaires	
Chirurgie, par le décès de M. Lucas-		de premier ordre satisfaisant à des	~~~
Championnière	150	conditions initiales singulières,	556
— Est élu		ROSENBLATT (M.) et BERTRAND	
- Un nouveau type d'anaphylaxie	-	(Gabriel). — Sur la thermorégé-	
L'anaphylaxie indirecte : leucocy	- <del>-</del>	nération de la sucrase	1455
tose et chloroforme	. 304	- 1 10 ) 11 C	
L'accoutumance héréditaire aux toxi		tion	1608
L'accoutumance nereuitaire aux toxi	-	- Peut-on étendre la thermorégénéra-	
ques, dans les organismes infé	- . 764		
rieurs (ferment lactique)		levure?	1823
<ul> <li>De l'anaphylaxie générale. Intoxica</li> </ul>	 -2	ROSENBUSCH (HARRY) Sa mort	
tion phosphorée et chloroforme	. 1311	est annoncée à l'Académie	320
— De la non-accoutumance héréditair	е	ROTHÉ (E.) et CLARTÉ (R.). — In-	020
des microrganismes (ferment lac	;-	n 1 11/1 t d 1 12 to a comb and com	
tique) aux milieux peu nutritifs	. 1749	fluence de l'état de l'atmosphère sur	
- Est élu membre de la Commission	n	la propagation et la réception des	600
chargée de juger le Concours de	s	ondes hertziennes	699
prix Montyon, Barbier, Bréant	t,	ROULE (Louis) Sur les phases lar-	
Godard, du baron Larrey, Bellion	ı,	vaires et la métamorphose des pois-	
Mège		sons apodes appartenant à la fa-	
RIESZ (FRÉDÉRIC) Sur les polyno	)-	mille des Némichthydés	352
mes trigonométriques	. 1657	— Sur l'influence exercée sur la migra-	
RIESZ (MARCEL). — Formule d'inter	r- ·	tion de montée du Saumon (Salmo	
polation pour la dérivée d'un poly	<i>7</i>	salar L.), par la proportion d'oxy-	
nome trigonométrique	. 1152		1364
ROBERT (Mile TH.) et AGULHON (H.		- Sur les Poissons abyssaux apparte-	
— Action de l'uranium colloïde	/- al	nant à la famille des Eurypharyn-	
- Action de l'araman conoda	. 349	1	1821
sur le bacille pyocyanique	. 045	ROUX (ÉMILE). — A propos des vaccins	3
ROBIN (PIERRE). — La circumductio	ш	antigonococciques	235
ne peut pas exister dans l'articula	t- 	3 1. C	
tion temporo-maxillo-dentaire	. 1920	chargées de juger les Concours : des	
ROBINSON (R.) adresse une No	te	prix Montyon, Barbier, Bréant, Go	
intitulée : « La toxinolepsie provo	) <del></del>	dard, du baron Larrey, Bellion, Mèze	. 466
quée par quelques substances ch	1-	gard, du baron Darrey, Deliton, mozo	. 400
miques ou albumines organique	es	Des prix Montyon (Physiologie expé	
au cours du microbisme latent »	. 596	rimentale), Philipeaux, Lallemand	,
ROGER (E.), TAULEIGNE (A.)	et	La Caze, Martin-Damourette, Pou	
DUCRETET (F.). — Enregistr	e-	rat	. 466
ment graphique des radio-tél	é-	- Des prix Lonchampt, Saintour	. 538
grammes	. 4119	_ Est élu membre de la Commission	1
ROLLAND (CHA.). — Contribution	n	chargée de présenter une question	1 400
à l'étude de la constitution de	la	de prix Pourat pour 1916	. 466
bile vésiculaire des Bovidés et de	sa	ROUX (Jules). — Étude de la limite de	е
partie lipoïde	40	quelques réactions au moyen de la	a
ROMAN (F.). — Sur les Rhinocérid		balance hydrostatique	. 1506
du bassin de Mayence	122	4 ROY (Louis) adresse un Mémoire	:
ROSÉ (EDMOND). — Étude des écha	n-	Sur le mouvement des milieux vis	<del>-</del>
ges gazeux et de la variation d		queux et des quasi-ondes	. 290
sucres et glucosides au cours de		Rapport de M. P. Duhem sur un Mé	<del>-</del>
formation des pigments anthocy		moire de M. Louis Roy intitulé	:

MM.	Pages.	MM.	Pages
Sur le mouvement des milieux vis-		- Sur les quasi-ondes à trois dimen-	Pages.
queux et les quasi-ondes	315	sions	1263
- Sur le mouvement à trois dimensions		RUSSELL (W.). — De la survie des tis-	1200
des milieux visqueux indéfinis	1158	sus végétaux après le gel	508
<u>-</u>			300
		•	
		$\mathbf{S}$	
		D	
SABATIER (Paul) et ESPIL (Léo)		de l'oxyde de carbone par l'hydro-	
Sur la réduction du protoxyde de		gène, provoquée par l'émanation du	
nickel et sur l'existence d'un sous-		radium	1887
oxyde	668	SCHIDLOF (A.) et KARPOWICZ (A.).	1007
SABATIER (PAUL ) et MAILHE (A.).		— Sur l'évaporation des sphérules	
<ul> <li>Sur les éthers-oxydes du carva-</li> </ul>		de mercure maintenues en suspen-	
crol	608	sion dans un milieu gazeux,	1992
- Sur l'emploi de l'oxyde manganeux		SCHLESINGER (Ludwig). — Sur les	- 552
pour la catalyse des acides : prépa-		équations intégro-différentielles	1872
ration d'acétones grasses et aryli-		SCHLŒSING (Тн. père) est élu membre	/-
ques	83o	des Commissions chargées de juger	
- Sur l'emploi de l'oxyde manganeux		les Concours : des prix Montyon,	
pour la catalyse des acides : prépa-		Fourneyron, Henri de Parville	894
ration d'aldéhydes et d'acétones pen-		- Des prix Jecker, Cahours, Montyon	٠.
taméthyléniques. Formation des cy-		(Arts insalubres), La Caze	395
clopentylamines	985	— Est élu membre de la Commission	Ü
SABATIER (PAUL) et MURAT (M.).	J	chargée de dresser la liste des can-	
Préparation par catalyse de la dé-		didats à la place de Secrétaire perpé-	
cahydroquinoléine et de la décahy-		tuel vacante par le décès de M. Th.	
droquinaldine	309	van Tieghem	1478
- Contributions à l'étude du benzhy-	i	SCHOEN (M.) et FERNBACH (A.). —	
drol; préparation du benzhydrol ou	<b>79.</b>	Sur quelques produits de la décom-	-
du tétraphényléthane symétrique  — Hydrogénation directe par catalyse	534	position du dextrose en milieu al-	_
des acétones diaryliques et des		calin	976
alcools aryliques; préparation des	- 1	- Nouvelles observations sur la produc-	
hydrocarbures polyaryliques	760	tion de l'acide pyruvique par la le-	
SALET (P.) et MILLOCHAU. — Sur le		vure	1719
spectre de la chromosphère	1000	missions chargées de juger les Con-	
SARTORY (A.), THIÉBAUT (F.) et	1000	cours : des prix Montyon, Fourney-	
GRATIOT (J.) Sur le rajeunisse-	ĺ	ron, Henri de Parville	201
ment de la Pomme de terre	45	— Du prix extraordinaire de la Marine,	394
SCHAEFFER (Georges) et MAYER	4-1	du prix Plumey	304
(André). — Teneur des tissus en		SÉČEROV (S.). — Sur l'influence des	394
lipoïdes et activité physiologique		rayons ultraviolets sur la colora-	
des cellules. Cas de la régulation		tion des poils des lapins et des co-	
thermique	365	bayes	1826
SCHAUMASSE (A.). — Observations de		SENDERENS (J'B.) et ABOULENC	
la comète Kritzinger (1914 a), faites		(Jean). — Ethérification de la gly-	
à l'équatorial coudé de l'Observa-		cérine par l'acide acétique en pré-	
toire de Nice	997	sence de catalyseurs	581
Observations de la comète Zlatinsky	1	SER (Joseph) adresse un Mémoire	
(1914 b), faites à l'équatorial coudé		intitulé : De la périodicité des inté-	
de l'Observatoire de Nice	1480	grales abéliennes	821
SCHEUER (Otto). — Sur une réduction	1 :	SERGENT (EDM.), FOLEY (H.) et	

·
TAFFANEL. — Sur la combustion des mélanges gazeux et les vitesses de
réaction
à torsion constante
TANRET (Georges). — Sur un alca- loïde retiré du Galega officinalis
<ul> <li>Sur la constitution de la galégine.</li> <li>TASSILLY (E.). — Étude de la diazotation par la méthode spectroscopique</li> </ul>
— Vitesse de diazotation de quelques
TASSILLY (E.) et CANAC (J.) Sur

VIALATTE (CH.). — Transmission

à l'homme es au singe du typhus

exanthématique par les poux d'un

malade atteint de fièvre récurrente

et par des lentes et poux issus des

précédents.....

Des périodes de latence du Spirille

chez le malade atteint de fièvre ré-

currente.....

WICZ (E.).—Sur un ensemble super-

posable avec chacune de ses deux

parties.....

Ouvrage: Les Arachnides de France.

génie des Caridea; relation entre la

masse du vitellus nutritif de l'œuf

et l'ordre d'apparition des appen-

dices abdominaux.....

vations sur l'embryogénie des Cru-

cifères....

Modifications du chimisme céré-

bral dans l'anaphylaxie.....

Sur les modifications des urines dans

l'anaphylaxie.....

en Portugal, du mégaséisme du

SOUSA (PEREIRA DE). - Sur les effets,

SOUÈGES (R.). - Nouvelles obser-

SOULA (C.) et ABELOUS (J.-E.). -

SIERPINSKI (W.) et MAZURKIE-

SIMON (Eugène) fait hommage de son

SOLLAUD (E.) .- Recherches sur l'onto-

SERGENT (EDM.) et FOLEY (H.). —

	le nickelage de l'aluminium	9
	TAULEIGNE (A.), DUCRETET (F.) et	
42	ROGER (E.). — Enregistrement	
	graphique des radio-télégrammes	112
	TERMIER (PIERRE). — Eduard Suess:	
1486	l'œuvre et l'homme	1245
•	- Est élu membre des Commissions	
1353	chargées de juger les Concours : du	
	prix Fontannes	395
1182	— Du prix Saintour	538
1426	— Du prix Bordin (Sciences naturelles).	612
	THIÉBAUT (F.), GRATIOT (J.) et	
335	SARTORY (A.). — Sur le rajeu-	
	nissement de la Pomme de terre	45
489	THOMAS (PIERRE). — Sur les rapports	
•	des substances protéiques de la le-	
	•	

MM.	Pages.	MM.	Pages.
vure avec la sucrase	1597	régissent la dissociation des savons dans le sérum	1707
méthoxyle au cours du dédouble- ment d'un hydrate d'ammonium quaternaire par la méthode d'Hof-	L	Rôle de la dissociation des savons dans le mécanisme de l'inactivation	
mannTIFFENEAU (M.) et BUSQUET (H.).	158o	des sérums par addition de sels, d'acides dilués, d'acide carbonique	
<ul> <li>Oscillations rythmiques de la tonicité des ventricules sur le cœur</li> </ul>		ou de globuline	1923
isolé du lapin	2019	tions — Sur une méthode directe du calcul	1776
pur; poids du litre normal TISSERAND est élu membre de la Commission chargée de juger le	789	des variations	1983
Concours du prix Jean-Jacques Berger TISSOT (J.). — Inactivation des sérums	676	crobes en suspension dans l'eau sous l'influence d'un courant d'air  — Action du refroidissement sur les	518
par la chaleur. L'alexine ou complé- ment est constituée par l'union de deux complexes, l'un formé par les savons de soude du sérum unis à la	;	gouttelettes microbiennes  TRONQUOY (R.). — Sur quelques renseignements nouveaux relatifs à la géologie et la pétrographie du	1441
globuline (portion médiane du com- plément), l'autre par les savons de cholestérine unis à l'albumine (por- tion terminale du complément)	1525	Congo  TURPAIN (Albert). — Microampèremètre enregistreur à inscriptions photographiques et mesures qu'il	2022
<ul> <li>Mécanisme de l'inactivation des sé- rums par dialyse. Conditions qui</li> </ul>		permet d'effectuer	1411
	Į	J	
URBAIN (G.) et CORNEC (E.). — Application de la cryoscopie à la déter-	]	mination des sels doubles en solution aqueuse	1119
•	v		
VAILLANT (P.). — Sur la loi de Tate et la variation de la grandeur des		<ul> <li>M. le Secrétaire perpétuel fait une com- munication au sujet d'un poste</li> </ul>	
gouttes avec la vitesse de la chute VALCOVICI (VICTOR). — Sur les mou- vements fluides à tourbillon cons-	936	d'étude au Laboratoire internatio- nal du mont Rose Est élu membre des Commissions	321
tant  — Sur la résistance hydrodynamique	169	chargées de juger les Concours : des prix Tchihatchef, Gay, Binoux,	
dans le mouvement non uniforme VAN RISSEGHEM (M <sup>11e</sup> H.). — Sur	683	Delalande-Guérineau	394
le β-pentène et quelques-uns de ses dérivés	1694	de Coincy  - Du prix Binoux (Histoire des Scien-	395
VAN TIEGHEM (Ph.). — M. le Secré- taire perpétuel annonce le décès de	].	ces)	466
M. Harry Rosenbusch, Correspondant pour la Section de Minéralogie.	320	thelot  Des prix Henri Becquerel, Gegner,	466

MM. Pa	ges.	MM. P	ages.
Lannelongue, Gustave Roux, Tré-		— Des causes explicatives de la chaleur	
mont	466 538	solaire	1649
Parville	550	toire d'Abbadia	315
chargées de présenter une question : du prix Gay pour 1917	394	— Adresse un Catalogue de 13 532 étoiles comprises entre + 5° 15' et — 3° 15'.	1389
— Du prix Alhumbert, du Grand Prix des Sciences physiques	676	VIALATTE (CH.), SERGENT (EDM.) et FOLEY (H.). — Transmission à	
— M. le Secrétaire perpétuel signale par-		l'homme et au singe du typhus	
mi les pièces imprimées de la corres- pondance : Les prix Nobel en 1912;		exanthématique par les poux d'un malade atteint de fièvre récurrente	
les Ouvrages de MM. Carl Christen- sen, de Mauriee Caullery, 23. — De		et par des lentes et poux issus des précédents	964
MM. H. Sudre, Adolphe Regnier, 321.		VIDAL (JL.). — Sur l'adaptation de la vigne aux différentes conditions	
— De MM. Jean Massart, CJ. Pé- tard, A. Angot; RW. Wood, H. La-		de vie créées par des tailles d'épo-	
brousle et $H.\ Vigneron,\ 467.$ — Un tome des Œuvres d'Euler, 613. — Une	Ì	ques différentes et de ses consé- quences sur l'évolution des hydrates	
publication de l' $Observatoire\ d'Alger$ ,		de carbone de réserve	88 r
de M. Hans Lorenz, 775. — De M. Emile Borel, 923. — De l'Observa-		Des effets culturaux de l'époque de la taille de la vigne et de leurs rap-	
toire de Ksara, 1064. — De MM. Ch. Alluaud et R. Jeannel	1107	ports avec les effets physiologiques. VIEILLE est élu membre des Com-	1192
— Son éloge funèbre est prononcé par	/	missions chargées de juger les Con-	
M. Paul Appell et par M. G. Darboux 1229,	1285	cours : du Grand Prix des Sciences mathématiques, des prix Francœur,	
VARIOT et FLINIAUX. — Tables des croissances comparées des nourris-		Poncelet  — Des prix Montyon, Fourneyron,	394
sons élevés au sein et au biberon	. 0.0	Henri de Parville	394
durant la première année de la vie. VASSEUR est élu Correspondant pour	1361	Du prix extraordinaire de la Marine, du prix Plumey	394
la Section de Minéralogie, en rem- placement de M. Gosselet, élu Mem-		— Du prix Caméré VIGNON (Léo). — Préparation synthé-	612
bre non résident	96	tique d'un gaz de houille	1809
— Errata relatifs à cette élection VASTICAR. — La région auditive	216	— Sur les dissolvants de la houille — Informe l'Académie de l'inaugura-	1421
interne de l'organe de Corti	1208	tion d'une plaque commémorative de l'élection de MM. Gouy et Depéret.	1558
- L'appareil de soutien de la région acoustique interne	1280	VILLARD est élu membre des Commis-	
— Les formations nucléaires de la cel- lule auditive interne	144	sions chargées de juger les Con- cours : des prix Hébert, Hughes,	
VAVON (G.). — Vitesse de réaction dans	-44	Victor Raulin, La Caze	394 612
les hydrogénations catalytiques en présence de noir de platine	409	Du prix Jérôme Ponti      Et de la Commission du Fonds Bona-	
VAÝSSIÈRE (A.) et QÜINTARET (G.)  — Sur un cas d'hermaphrodisme		parte VILA (A.) et PIETTRE (M.). — Obser-	1479
d'un Scyllium stellare	2013	vations sur le fibrinogène et le plas-	624
VERES (Manuel). — Recherches sur le cadmium	39		
VÉRONNET (ALEX.). — Le Soleil et sa chaleur. Sa contraction et sa durée.	398	une méthode de dosage de traces d'arsenic de l'ordre du millième	
- Le refroidissement de la Terre. Évo- lution et durée	•	de milligramme	866
IGHOU St anise	300	97 I	

MM.	Pages.	I MM.	Pages.		
missions chargées de juger les Con- cours : des prix Hébert, Hughes Victor Raulin, La Caze	,	structure spectrale des corps de la famille des hémoglobines VOISENET (E.). — Sur un ferment, contenu dans les eaux, agent de	1206		
Du prix Jean-Jacques Berger.      Est élu membre de la Commission du Fonds Bonaparte pour 1914	676	déshydratation de la glycérine  Nouvelles recherches sur un ferment	195		
VIOLLE (H.) — Sur la pathogénie du choléra	1710	contenu dans les eaux, agent de déshydratation de la glycérine VOLMAR et COUSIN. — Sur les nitriles	734		
VIOLLE (H.) et PENFOLD (WJ.). — Sensibilisation de l'organisme à cer- tains produits bactériens par l'hé-		salicyliques	950		
matolyse VLES (FRED). — Remarques surla	521	d'acétylène	1582		
	V	V			
WALLERANT (FRÉD.). — Du pouvoir rotatoire dans les cristaux biaxes — Sur les propriétés cristallographiques	91	phénomènes d'oxydation et de ré- duction dans les tissus végétaux WOLLMAN (Eugène) et COHENDY	1125		
de la benzine bichlorée	385 597	(Michel). — Expériences sur la vie sans microbes. Élevage aseptique de	1283		
cristal solide	1143	cobayes WOLOGDINE (S.)et PENKIEWITSCH (B.). — Sur la chaleur de formation	1205		
phisme—Est élu membre de la Commission chargée de juger le Concours du	1473	de sulfure de manganèse	498		
prix Fontannes	395	l'action de l'émanation du radium et influence de la température sur			
appelée verdissement	973	les effets chimiques produits par les rayonnements des corps radioactifs. WOOD (RW.) et DUNOYER (L.). —	571		
en acides gras et en cholestérine des tissus d'animaux à sang froid WEISS (PIERRE). — Sur le champ molé-	642	Photométrie de la résonance super- ficielle de la vapeur de sodium sous l'excitation des raies D. Finesse des	•		
culaire et l'action magnétisante de Maurain	29	raies de résonance	1068		
ches sur les acides γ-halogénés acy- eliques WOLF est élu membre de la Commission	1577	perficielle de la vapeur de sodium sous l'excitation des raies D. Finesse des raies de résonance»	1265		
chargée de juger le Concours : des prix Pierre Guzman, Lalande, Valz, Damoiseau, Janssen	394	La résonance optique de la vapeur de sodium sous l'excitation d'une seule des raies D	1400		
WOLFF (J.). — Surle mécanisme des	94		1490		
Y					
YÉGOUNOW (MICHEL) adresse une Note intitulée : « Loi de la crois- sance des colonies microbiennes » YUNG (ÉMILE) est élu Correspondant	905	pour la Section d'Anatomie et Zoologie, en remplacement de M. E. Metchnikoff, élu Associé étranger	922		

 $\mathbf{Z}$ 

MM.	Pages.	MM.	Pages
ZEILLER est élu membre des Com	•	Lannelongue, Gustave Roux, Tré-	
missions chargées de juger les Con		mont	466
cours: du prix Fontannes	. 395	— Du prix Jérôme Ponti	612
— Des prix Desmazières, Montagne, D		ZEUTHEN (HG.) fait hommage d'un	
Coincy	. 395		-00-
- Des prix Henri Becquerel, Gegner	٠,	zählenden Methoden der Geometrie	1862

qauthier-villars, imprimeur-libraire des comptes rendus des séances de l'académie des sciences. 55437 Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.